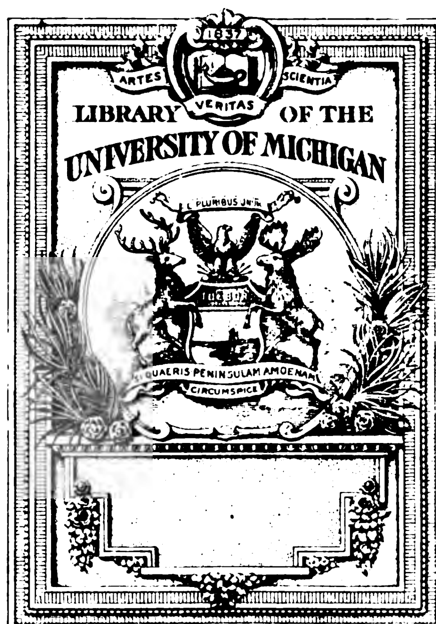

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

CHEMIE

Physik und Krystallkunde

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1891

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1898

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, O. T. Christensen, A. Eichengrün, A. Elsas, C. Hell, C. Laar, H. Langbein, E. Ludwig, W. Nernst, M. Roloff, H. Salkowski, K. Scheid, A. Smita, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner, H. Weyer

herausgegeben von

F. Fittica

Für 1891

Zweiter Theil

Organische Chemie von „Säuren der aromatischen Reihe“ bis Schlufs, analytische Chemie und technische Chemie

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1898

Für den vorliegenden zweiten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Fortsetzung der organischen Chemie von Dr. Weltner (Sulfosäuren, Organometallverbindungen), Dr. Laar und Dr. Eichengrün (Alkaloïde), Dr. Laar (Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Weltner (Gährung, Fäulnifs und Fermente).

Die analytische Chemie von Professor Bornträger.

Die technische Chemie von Professor Suida.

Im Jahre 1891 sind die Physiker A. E. Becquerel (geb. 24. März 1824, gest. 13. Mai 1891) und W. E. Weber (geb. 24. October 1804, gest. 24. Juni 1891), sowie ferner folgende Chemiker aus der Reihe der Lebenden ausgeschieden:

P. Alexejew (gest. 18. Februar 1891); L. Amat (gest. Juli 1891); G. A. Barbaglia (geb. 25. Februar 1838, gest. December 1891); G. Bizzio (geb. 1832, gest. 20. April 1891); F. Clark Blake (geb. 23. Februar 1854, gest. 21. Februar 1891); A. A. T. Cahours (geb. 2. October 1823, gest. 17. März 1891); Giovanni Campani (geb. Juni 1820, gest. 5. September 1891); A. W. Damsky (gest. 1. October 1891); E. Ehrlich (geb. 1863, gest. 28. April 1891); M. Freitag (Agriculturchemiker, geb. 1822, gest. 7. December 1891); J. Leigh Hoskyns-Abrahall (geb. 1865, gest. 12. October 1891); C. Arad Joy

(gest. 29. Mai 1891); O. Kleinstück (Agriculturchemiker, gest. 16. Juli 1891); W. Knop (Agriculturchemiker, geb. 28. Juli 1817, gest. 28. Januar 1891); E. O. F. Krocker (geb. 9. Juli 1818, gest. 26. Februar 1891); P. Alex. Latschinow (gest. 4. Juli 1891); J. B. Mackintosh (gest. 15. April 1891); R. Maly (geb. 28. Juli 1840, gest. 24. März 1891); W. Meyer (Agriculturchemiker, geb. 1827, gest. 9. September 1891); F. R. Muck (gest. 22. Januar 1891); E. Müller (gest. 4. September 1891); E. W. Parnell (Techniker, geb. 1848, gest. 3. April 1891); E. Reichardt (Pharmaceut, geb. 19. October 1829, gest. 26. October 1891); V. v. Richter (geb. 15. April 1841, gest. 8. October 1891); J. S. Stas (geb. 21. August 1813, gest. 13. December 1891); J. Stingl (geb. 28. April 1842, gest. 7. August 1891); H. Wolff (geb. 1853, gest. 15. Februar 1891).

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Organische Chemie (Fortsetzung).

Säuren der aromatischen Reihe:

Organometallverbindungen:

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen:

Alkaloïde; Bitterstoffe:

a) Alkaloïde.

Pflanzenchemie:

Thierchemie:

Gährung, Fäulnifs und Fermente:

a) Gährung und Fäulnifs.

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen:

Seite

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Apparate:

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen:

Explosive Körper; Zündmassen:

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe):

Photographie:

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. ... Reihe [Folge, série, series] ist.

Accad. dei Lincei Rend. bedeutet: Atti della reale Accademia dei Lincei; Rendiconti publicati per cura dei Segretari. — Roma.

Am. Acad. Proc. bedeutet: Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

Am. Chem. J. „ American Chemical Journal: edited with the aid of Chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von H. Kopp, A. W. v. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg.

Ann. chim. farm. „ Annali di Chimica e di Farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Boussingault, Berthelot, Pasteur, Friedel, Becquerel, Mascart. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, publiées sous l'autorisation du ministre des travaux publics. — Paris.

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. v. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

Ann. Phys. Beibl. „ Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker von G. und E. Wiedemann. — Leipzig.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par le Secrétaire de la Société. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Schmidt und H. Beckurts. — Berlin.

Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période. — Genève.

Belg. Acad. Bull.	bedeutet:	Bulletin de l'académie Royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles.
Ber.	„	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Berl. Akad. Ber.	„	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Biederm. Centr.	„	Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Landwirthschafts-Betrieb. Referirendes Organ für naturwissenschaftliche Forschungen in ihrer Anwendung auf die Landwirthschaft. Fortgesetzt unter der Redaction von Prof. Dr. Moritz Fleischer. — Leipzig.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc.; par MM. P. Adam, G. de Becchi, de Clermont, Fauconnier, Fernbach, Friedel, Grimaux, Rocques, G. Salet, Schützenberger, Th. Schneider, C. Vincent, E. Willm. Secrétaire de la redaction: M. Hanriot. — Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. Ind. J.	„	The Journal of the society of chemical Industrie. Editor: Watson Smith. — Manchester.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Chemikerzeit.	„	Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause. — Cöthen.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman und F. Fischer; jetzt unter Mitwirkung von C. Engler von A. Hollenberg und H. Kast. — Stuttgart.
Gazz. chim. ital.	„	Gazzetta chimica italiana. — Palermo.
JB. f.	„	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von A. Bornträger, O. T.

Christensen, A. Eichengrün, A. Elsas, W. Fahrion, C. Hell, C. Laar, H. Langbein, E. Ludwig, W. Nernst, M. Roloff, H. Salkowski, K. Scheid, A. Smita, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner, H. Weyer, herausgegeben von F. Fittica. — Braunschweig.

J. pr. Chem. bedeutet: Journal für praktische Chemie, herausgegeben von E. v. Meyer. — Leipzig.

Landw. Jahrb. „ Landwirthschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirthschaft und Archiv des königl. preufsischen Landes-Oekonomie-Collegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin.

Landw. Vers.-Stat. „ Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. „ Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. R. Soc. Proc. „ Proceedings of the Royal Society of London.

Monatsh. Chem. „ Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. — Wien.

Monit. scientif. „ Le moniteur scientifique du Docteur Quesneville. Recueil mensuel; directeurs: P. Schützenberger et G. Quesneville; Secretaire de la Redaction: Leon Schützenberger. — Paris.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.

N. Y. Acad. Ann. „ Annals of the New York Academy of Sciences. — New York.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Sir W. Thomson, G. F. Fitzgerald and W. Francis. — London.

Rec. Trav. chim. Pays-Bas bedeutet: Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas par MM. W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans jr. — Leiden.

Rep. Br. Assoc. bedeutet: Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. bedeutet:	Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von Alex. Jürgens.
Sill. Am. J. bedeutet:	The American Journal of Science. Editors: J. D. and E. S. Dana. — Newhaven.
Staz. sperim. agrar. ital. bedeutet:	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratorii di Chimica agraria del Regno, publicato sotto gli auspici del Ministero di Agricoltura; diretto dal Prof. Ing. Mario Zeccini. — Roma.
Wien. Akad. Ber. bedeutet:	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Wien. technol. Mitth. „	Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien; Fachschrift für die chemische Seite der Textilindustrie. Redigirt von F. W. Exner. — Wien.
Zeitschr. anal. Chem. „	Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. und H. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr. angew. Chem. „	Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie; herausgegeben von Ferdinand Fischer. — Berlin.
Zeitschr. Kryst. „	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.
Zeitschr. physiol. Chem. „	Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresberichte bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte:*

Aluminium	Al=27,02	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Antimon	Sb=120 [1])	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79,4
Arsen	As=75	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Baryum	Ba=137,1	Kupfer	Cu=63,5	Silicium	Si=28
Beryllium	Be=9,1 [2])	Lanthan	La=138,22 [4])	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=207	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87,6
Bor	Bo=11	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Brom	Br=80	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Cadmium	Cd=112	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Calcium	Ca=40	Nickel	Ni=59	Thulium	Tm=170,7
Cer	Ce=92	Niob	Nb=94	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Osmium	Os=199	Uran	Ur=240
Chrom	Cr=52	Palladium	Pd=106	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=142,124 [3])	Phosphor	P=31	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Platin	Pt=197	Wismuth	Bi=208,6 [6])
Erbium	Er=166	Quecksilber	Hg=200	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Rhodium	Rh=104	Ytterbium	Yb=173
Gallium	Gl=70	Rubidium	Rb=85,4	Yttrium	Y=91
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=104	Zink	Zn=65
Indium	In=113,4	Sauerstoff	O=16	Zinn	Sn=118
Iridium	Ir=198	Scandium	Sc=43,980 [5])	Zirkonium	Zr=90
Jod	J=127				

[1]) Bongartz, JB. f. 1883, 34 f. — [2]) Nilson und Pettersson, JB. f. 1884, 61 f.; auch Humpidge, Lond. R. Soc. Proc. 38, 188 (1885). — [3]) P. T. Clève, JB. f. 1883, 36 f. — [4]) P. T. Clève, JB. f. 1883, 36 f. — [5]) JB. f. 1881, 7. — [6]) Marignac, JB. f. 1883, 39.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hundertteilige Scala.

Für die Bezeichnung der **Mafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesrathes durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmafse.

Kilometer	km	Centimeter	cm
Meter	m	Millimeter	mm.

B. Flächenmafse.

Quadratkilometer	qkm	Quadratmeter	qm
Hectar	ha	Quadratcentimeter	qcm
Aar	a	Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermafse.

Cubikmeter	cbm	Cubikcentimeter	ccm
Hectoliter	hl	Cubikmillimeter	cmm.
Liter	l		

D. Gewichte.

Tonne	t	*Gramm*	g
Kilogramm	kg	Milligramm	mg.

E. Sonstige Mafseinheiten.

Meterkilogramm	mkg	Procent	Proc.
Atmosphäre	atm	Promille	Prom.
Calorie oder Wärmeeinheit	cal.		

Berichtigungen.

S. 33 Z. 4 v. u. statt C_6H_5–CH–CBr–CHO lies C_6H_5–CH=CBr–CHO.
S. 79 links Z. 15 v. u. statt Glycium lies Glycinium.
S. 98 Z. 11 v. u. statt Aethydenchlorid lies Aethylidenchlorid.
S. 175 Z. 16 v. u. statt *Dissoctations-* lies *Dissociations-*.
S. 347 Z. 10 v. u. statt *neodymhaltiger* lies *neodidymhaltiger* und statt *praseodymhaltiger* lies *praseodidymhaltiger*.
S. 672 Z. 7 v. u. statt Lense lies Lenze.
S. 797 Z. 18 v. o. statt *Dichlortetrachlorbenzol* lies *Dichlortetrabrombenzol*.
S. 924 Z. 14 v. o. statt Garzini lies Garzino.
S. 1002 Z. 12 v. o. statt Schwarz lies Schwartz.
S. 1008 Z. 13 v. o. statt Plöche lies Plöchl.
S. 1015 Z. 12 v. u. statt M. Schiff lies H. Schiff.
S. 1323 Marginaltitel statt Zus. lies Zers.
S. 1341 Z. 15 v. u. statt $C_8H_8(OH)J_3$ lies $C_5H_8(OH)_3J$.
S. 1572 Z. 12 v. o. statt *thiochromsaures* lies *thiochrons*.
S. 1581 Marginaltitel statt Isosuccinophenylhydrazinsäure lies Isothiosuccinophenylhydrazinsäure.
S. 1623 Z. 11 v. o. statt Frey lies Frew.
S. 1649 Marginaltitel statt α-Aethyl-β'-oxyhydromucon- lies α-Acetyl-β'-oxyhydromucon-.
S. 1837 Z. 1 v. u. statt *Methylendi-p-tolylamid* lies *Methylendi-p-toluylamid*.
S. 1994 Z. 8 v. u. statt Colefan lies Colefax.
S. 2319 Z. 4 v. o. statt Hougounenq lies Hugounenq.
S. 2330 Z. 8 v. u. statt *Urechitylkosids* lies *Urechitglycosids*.
S. 2496 Z. 14 v. o. statt W. Lachaud lies M. Lachaud.
S. 2727 Z. 2 v. u. statt M. A. Girard lies A. Girard.
S. 2822 Marginaltitel statt Sulfiden lies Sulfiten.
S. 2862 links Z. 8 v. o. statt Hinsberg (Q.) lies Hinsberg (O.).
S. 2863 links Z. 1 v. o. statt Lainer (J.) lies Lainer (A.).
S. 2864 rechts Z. 3 u. 6 v. o. statt Bayer lies Baeyer und Z. 19 v. o. statt Luzzi lies Luzi.
S. 2868 links Z. 28 v. u. statt Higer lies Hilger.
S. 2875 rechts Z. 4 v. o. statt Pearmann lies Pearmain.

Säuren der aromatischen Reihe.

A. Hutchinson[1]) untersuchte die *Reduction aromatischer Amide* mit Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung und fand im ersteren Falle, dafs *Benzamid*, wie schon Guareschi[2]) beobachtet, dabei vorzugsweise Benzylalkohol lieferte. *o-Toluylamid* giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung hauptsächlich o-Toluylalkohol, *Salicylamid*, Saligenin, *p-Oxybenzamid*, p-Oxybenzylalkohol, *Anisamid*, Anisalkohol und geringe Mengen von *Hydroanisoïn*. — *Phenylacetamid* wird von nascirendem Wasserstoff in saurer Lösung nicht angegriffen. — *Zimmtsäureamid* giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung als einziges Product das Amid der Hydrozimmtsäure. Bei der Reduction der Amide in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam verhalten sich diejenigen der *Phenylessigsäure*, der Hydrozimmtsäure und der Salicylsäure genau wie bei der Reduction in saurer Lösung; die Amide der beiden ersteren Säuren werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, und das Salicylamid liefert nur Saligenin. — *Anisamid* giebt bei der Reduction in alkalischer Lösung neben Anisalkohol auch Anisil in erheblicher Menge. — *Benzamid*, ebenso behandelt, liefert neben Benzylalkohol noch *Dihydrobenzamid*, $C_6H_7CONH_2$, welches silberglänzende, bei 152 bis 153° schmelzende Blättchen bildet. Durch Kochen mit Alkalien wird das Dihydrobenzamid zu einer *Hydrobenzoësäure* verseift, welche unter 100° schmilzt und in heifsem Wasser leicht löslich ist. — *o-Toluylamid* verhält sich ebenso wie das Benzamid, es liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung neben o-Toluylalkohol bei 155 bis 156° schmelzendes, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliches *o-Dihydrotoluylamid*, $C_8H_{11}ON$, welches beim Kochen mit Kalilauge ebenfalls leicht verseift wird und dabei eine, bei 68° schmelzende, mit Wasserdampf flüchtige Säure giebt.

---

[1]) Ber. 1891, 173. — [2]) JB. f. 1874, 452.

Ossian Aschan[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Hydrirung der Benzoësäure*, worin Er über die von Ihm zur synthetischen Darstellung der von Ihm[2]) aus dem Erdöl von Baku isolirten, die Zusammensetzung einer Hxahydrobenzoësäure, $C_7H_{12}O_2$, besitzender *Hexanaphtencarbonsäure* angestellten Versuche berichtete. Er stellt zuerst die schon von Herrmann[3]) erhaltene *Tetrahydrobenzoësäure* dar, wobei Er aber nicht, wie Jener, in saurer, sondern in alkalischer Lösung arbeitete. Zu dem Ende wurde eine Lösung von 50 g Benzoësäure in 250 ccm Sodalösung von 10 Proc. bei Wasserbadtemperatur und unter gleichzeitigem Einleiten eines schwachen Stromes von Kohlendioxyd mit $2^1/_2$ kg Natriumamalgam[4]) in Portionen von 300 bis 400 g behandelt, nach beendeter Reaction (wozu 20 bis 25 Stunden gehören) die heiſse Lösung vom Quecksilber getrennt, mit Wasser verdünnt, abgekühlt, und mit Aether ausgeschüttelt, wodurch die neutralen Producte (Benzylalkohol und ein in glänzenden Blättchen krystallisirender Körper) entfernt wurden. Danach wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, zur Abscheidung der Kieselsäure einige Stunden hindurch hingestellt, darauf stark angesäuert und nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende *Tetrahydrobenzoësäure*, welche sich als völlig identisch mit der von Herrmann (l. c.) erhaltenen Verbindung erwies, wurde so als ein gelbliches, nicht erstarrendes Oel, schwerer als Wasser, erhalten, welches einen unangenehmen, baldriansäureähnlichen Geruch besitzt. Die Säure zeigt, in Soda gelöst, die Baeyer'sche Reaction ungesättigter Säuren, sie nimmt in Chloroformlösung leicht 1 Mol. Brom auf und liefert damit ein *Dibromid*, welches aus verdünnter Essigsäure in stark glänzenden, vollkommen

---

[1]) Ber. 1891, 1864 und 2617. — [2]) JB. f. 1890, 1791 ff. — [3]) JB. f. 1864, 346 f. — [4]) Das zur Bereitung des Amalgams verwendete Quecksilber muſs sorgfältig gereinigt, und das Amalgam in einem Gefäſse, worin seine Verunreinigung durch fremde Metalle ausgeschlossen ist, am besten in einem hessischen Tiegel, bereitet werden, auch ist ein Gehalt des Amalgams an Kohlenstoff zu vermeiden, weshalb das angewandte Natrium sorgfältig von Oel befreit werden muſs. Bei der Verwendung von unreinem Amalgam entweicht fast die ganze Menge des Wasserstoffs unfixirt.

farblosen, bei 166° schmelzenden Blättern krystallisirt. Der *Tetrahydrobenzoësäure-Methyläther*, welcher eine bei 185 bis 187° (uncorr.) siedende Flüssigkeit vorstellt, deren Geruch zugleich an Benzoësäure- und an Fettsäureester erinnert, wird beim Destilliren langsam unter Wasserbildung durch den Sauerstoff der Luft zu Benzoësäureäther oxydirt. Bei der Verseifung dieses Tetrahydrobenzoësäure-Methyläthers mit alkoholischem Kali erhält man ein in grofsen Blättern krystallisirendes, in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz einer neuen, über 100° schmelzenden Säure, welche aus Wasser in Säulen krystallisirt und mit Kaliumpermanganat reagirt. Die Tetrahydrobenzoësäure liefert beim Behandeln mit concentrirter Jodwasserstoffsäure ein festes *Jodwasserstoffadditionsproduct* und beim Behandeln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure die entsprechende Hydrobromsäure als halbfeste Masse. Wird diese Hydrobromsäure in Sodalösung mit Natriumamalgam behandelt, so wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt und derart die gesuchte *Hexahydrobenzoësäure* erhalten. Dieselbe, der Formel $C_7H_{12}O_2$ ist im freien Zustande und nach dem Destilliren ein fester Körper, der bei 28° schmilzt und bei 224° unter 725 mm Druck unzersetzt siedet. Ihr *Methylester* siedet bei 175 bis 176°; das *Amid*, $C_6H_{11}CONH_2$, aus dem Chlorid mit concentrirter Ammoniaklösung dargestellt, krystallisirt aus Wasser in grofsen, bei 184° schmelzenden, platten Prismen. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$, bildet, aus alkoholhaltigem Wasser krystallisirt, lange Prismen. Das *Silbersalz*, $C_7H_{11}O_2Ag$, wird als amorphe, leichte, in heifsem Wasser etwas, in heifsem Alkohol leichter lösliche Masse erhalten. Beim raschen Erhitzen schmilzt das Salz, bevor es sich zersetzt, zu einer schwarzen, metallglänzenden Flüssigkeit. Hiernach ist die hier auf synthetischem Wege erhaltene Hexahydrobenzoësäure nicht identisch mit der von Aschan aus dem Erdöl von Baku isolirten Hexanaphtencarbonsäure (l. c.). *α-Monobromhexahydrobenzoësäure* wurde durch Erhitzen des aus der Hexahydrobenzoësäure mittelst Phosphorpentachlorid erhaltenen Hexahydrobenzoësäurechlorids mit Phosphoroxychlorid und Brom im geschlossenen Rohre auf 100 bis 120° und Kochen des so gebildeten α-Bromhexahydrobenzoësäurechlorids mit concentrirter

Ameisensäure vom spec. Gewichte 1,2 als fast farbloses, bald erstarrendes Oel erhalten, welches aus concentrirter Ameisensäure in grofsen, bei 63° schmelzenden, silberglänzenden Blättern oder platten Prismen krystallisirt. Die bromirte Säure ist gegen Wasser und Alkalien beim Kochen sehr unbeständig, sie besitzt einen starken, an Jodoform erinnernden Geruch. Durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich diese α-Bromhexahydrobenzoësäure in *Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure*, welche ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, bildet, bei 235 bis 236° unter 718 mm Druck siedet, einen phenolähnlichen Geruch besitzt und beim Abkühlen unter 0° zu einer gegen 8° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Mit Brom liefert die Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure zwei geometrisch isomere *Dibromide*, von denen das schwieriger lösliche in Prismen, das leichter lösliche in plattenförmigen Rhomboëdern krystallisirt, deren Trennung aber noch nicht vollständig gelungen ist. Wird aber die Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure mittelst Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt, dieses mit Phosphoroxychlorid und Brom behandelt, das so erhaltene Chlorid des Dibromids mit Ameisensäure erhitzt, so wird nur das schwerer lösliche Dibromid erhalten, welches aus concentrirter Ameisensäure, verdünnter Essigsäure oder benzolhaltigem Ligroïn in prismatischen, bei 142° schmelzenden, kleinen Kryställchen krystallisirt. Durch Kochen mit Alkalien und kohlensauren Alkalien regenerirt dieses Dibromid die ursprüngliche Tetrahydrobenzoësäure. Das *Amid* der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure, aus dem Chlorid mit concentrirter Ammoniaklösung gewonnen, schmilzt bei 127 bis 128° und krystallisirt aus Aether in Octaëdern. Aus alkoholhaltigem Wasser wird es aufserdem in grofsen, blätterförmigen Krystallen erhalten, welche aus fächerartig zusammengewachsenen, kleinen Octaëdern bestehen, die zuweilen prismatisch ausgezogen sind. Die der Δ^1-Säure isomere *Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure* ist die oben beschriebene, durch Behandeln von Benzoësäure mit Natriumamalgam gewonnene Säure. Das *Amid* der letzteren, welches Er sodann aus dem Chlorid mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit darstellte, krystallisirt in weifsen, bei 144° schmelzenden, perl-

mutterglänzenden Blättern oder Prismen mit rechtwinkeliger Endabstumpfung. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure übergeführt, welche das bei 142° schmelzende Dibromid und das bei 127 bis 128° schmelzende Amid der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure liefert. Auf diese Weise lagert sich also die Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure in die Δ^1-Säure um. Läfst man das bei 166° schmelzende Dibromid der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure mit concentrirter alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird eine *Dihydrobenzoësäure*, $C_7H_8O_2$, erhalten, welche in harten, grofsen, bei 73° schmelzenden, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen Prismen krystallisirt und die Baeyer'sche Kaliumpermanganatreaction zeigt.

Ad. Claus und Aug. Reh [1]) berichteten über die *Bromirung der Brombenzoësäuren.* Sie fanden die Angabe von Hübner und Angerstein [2]) bestätigt, dafs bei der Einwirkung von Brom auf m-Brombenzoësäure im geschlossenen Rohre bei 210 bis 230° sich (3,4)-*Dibrombenzoësäure* bildet. Mittelst Einwirkung von Brom und Wasser auf o-Brombenzoësäure im geschlossenen Rohre bei 150 bis 160° bildet sich die *o-a-m-Dibrombenzoësäure.* Endlich wird beim Erhitzen von p-Brombenzoësäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohre auf 200° *p-di-m-Tribrombenzoësäure* gebildet. Ob hierbei überhaupt auch (3,4)-Dibrombenzoësäure gebildet wird, mufs durch weitere Versuche erst entschieden werden. Schliefslich weisen Claus und Reh noch darauf hin, dafs, wenn man, analog der bekannten Darstellung von Dichlorbenzoësäuren, durch Umsetzung von Kaliumbromat und Bromwasserstoff nascirendes Brom in wässeriger Lösung auf Benzoësäure einwirken läfst, man nicht unerhebliche Mengen von *p-Monobrombenzoësäure* vom Schmelzpunkte 251° erhält.

Alex. Grohmann [3]) hat Seine Untersuchung [4]) über die

---

[1]) Ann. Chem. 266, 203; siehe auch August Reh, Inaugural-Dissert., Freiburg i. B., 1886. — [2]) JB. f. 1871, 601 ff. — [3]) Ber. 1891, 3808. — [4]) JB. f. 1890, 1778 ff.

Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf einige Halogennitrobenzoësäuren auch auf die as. o-Brom-m-nitrobenzoësäure ausgedehnt. Die Darstellung des as. *o-Monobrom-nitrobenzoylchlorids*, $C_6H_3(-Br_{[1]}, -COCl_{[2]}, -NO_{2[4]})$, geschah analog der früher (l. c.) beschriebenen des p-Brom-m-nitrobenzoylchlorids. Das o-Brom-m-nitrobenzoylchlorid bildet weifsgraue, bei 63° schmelzende, in Benzol, Aether und Chloroform lösliche, in Petroläther unlösliche Krystalle. Durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammonium im Ueberschufs wird es in as. *o-Monobrom-m-nitrobenzamid*, $C_6H_3(-Br_{[1]}, -CONH_{2[2]}, -NO_{2[4]})$, übergeführt, welches weifsglänzende, nadelförmige, bei 197 bis 198° schmelzende, in Alkohol, Glycerin und Aceton lösliche, in Wasser, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlösliche Krystalle bildet. as. *o-Monobrom-m-nitrobenzanilid*, $C_6H_3(-Br_{[1]}, -CO_{[2]}NHC_6H_4-NO_{2[4]})$, durch Einwirkung von Anilin (2 Mol.) auf das Chlorid (1 Mol.) dargestellt, wird in gelblichweifsen, nadelförmigen, bei 166° schmelzenden Krystallen erhalten, deren Löslichkeitsverhältnisse dieselben sind, wie bei dem Amid. Der as. *m-Mononitro-o-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-NH_{2[1]}, -COOC_2H_{5[2]}, -NO_{2[4]})$, bildet sich beim Erhitzen des o-Brom-m-nitrobenzoësäure-Aethyläthers mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre und krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, bei 148° schmelzenden Nadeln. Er ist, ebenso wie die im Folgenden beschriebenen Körper, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Petroläther weniger löslich. as. *m-Mononitro-o-anilidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-NHC_6H_{5[1]}, -COOC_2H_{5[2]}, -NO_{2[4]})$, durch Erhitzen von o-Brom-m-nitrobenzoësäure-Aethyläther mit Anilin gewonnen, bildet kleine, gelbe, bei 118° schmelzende Blättchen. as. *m-Mononitro-amidobenzamid*, $C_6H_3(-NH_{2[1]}, -CO_{[2]}NH_2, -NO_{2[4]})$, wurde durch dreistündiges Erhitzen von o-Brom-m-nitrobenzamid mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 150° in nadelförmigen, orangegelben, bei 230° schmelzenden Krystallen erhalten. as. *m-Mononitro-o-anilidobenzanilid*, $C_6H_3(-NH_{[1]}C_6H_5, -CO_{[2]}NHC_6H_5, -NO_{2[4]})$, durch Erhitzen von o-Brom-m-nitrobenzanilid mit Anilin im Ueberschufs dargestellt, bildet gelbe, bei 159° schmelzende, wie feine, zusammengeballte Seidenfäden aussehende Krystalle. Weitere

mit der schon von Tiemann[1]) beschriebenen o-Chlor-p-nitrobenzoësäure, resp. p-Chlor-o-nitrobenzoësäure angestellte Versuche ergaben, dafs, während gleichzeitig in Ortho- und Parastellung zum Halogen im Benzolkern vorhandene Nitro- und Carbonylgruppen die Herausnahme des Halogens befördern, die Herausnahme desselben nicht mehr möglich ist, sobald die eine dieser Gruppen die Metastellung einnimmt. Das durch Behandeln von o-Chlor-p-nitrobenzoësäure (8 g) mit Phosphorpentachlorid (8,5 g) gewonnene as. *o-Monochlor-p-nitrobenzoylchlorid*, $C_6H_3(-Cl_{[1]}, -NO_{2[3]}, -COCl_{[6]})$, wird als fester, gelbbrauner, bei 115° schmelzender Körper erhalten. Durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat wird es in das in kleinen grauen, bei 172° schmelzenden Schuppen krystallisirende *o-Monochlor-p-nitrobenzamid*, $C_6H_3(-Cl_{[1]}, -NO_{2[3]}, -CONH_{2[6]})$, übergeführt und durch Einwirkung von Anilin in das weifse, amorphe, bei 168° schmelzende *o-Monochlor-p-nitrobenzanilid*, $C_6H_3(-Cl_{[1]}, -NO_{2[3]}, -CONHC_6H_{5[6]})$, umgewandelt. Alle drei Verbindungen reagiren ebensowenig wie die Säure selbst, mit Ammoniak und Anilin. Die p-Chlor-o-nitrobenzoësäure wurde nach den Angaben von Varrenholt[2]) dargestellt. Das dazu erforderliche p-Chlor-o-nitrotoluol wurde derart dargestellt, dafs p-Toluidin nach den Angaben von Nölting und Collin[3]) in p-Amido-o-nitrotoluol übergeführt und darin durch Diazotirung die Amidogruppe durch Chlor ersetzt wurde. Das so erhaltene p-Chlor-o-nitrotoluol (1,5 g) wurde durch zehnstündiges Erhitzen mit Salpetersäure (30 ccm) vom spec. Gewichte 1,19 im geschlossenen Rohre auf 200° in p-Chlor-o-nitrobenzoësäure umgewandelt. Auch die *p-Monochlor-o-nitrobenzoësäure* reagirte mit Ammoniak nicht. Zur Ergänzung Seiner früheren Mittheilung[4]) über einige Derivate der p-Brom-m-nitrobenzoësäure erwähnt Grohmann noch, dafs die von Gries[5]) beim Kochen von Dinitro-p-uramidobenzoësäure mit Wasser und von Salkowski[6]) beim Erhitzen von Nitroanissäure mit Ammoniak gewonnene *m-Mononitro-p-amidobenzoësäure*, $C_6H_3(-NH_{2[1]}, -NO_{2[2]}, -COOH_{[4]})$, auch

[1]) Siehe diesen JB., weiter unten. — [2]) JB. f. 1887, 1997 ff. — [3]) JB. f. 1884, 660 ff. — [4]) JB. f. 1890, 1778 ff. — [5]) JB. f. 1872, 731. — [6]) JB. f. 1874, 723.

durch dreistündiges Erhitzen von p-Brom-m-nitrobenzoësäure mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 170° erhalten werden kann. Die so dargestellte Säure zeigt den von Gries und Salkowski angegebenen Schmelzpunkt von 283 bis 284°.

E. Zacharias[1]) studirte die *Einwirkung von Ammoniak auf substituirte o-Amidobenzoësäureäther*, um zu entscheiden, ob die von Weddige[2]) beobachtete Reaction der Ueberführung des Aethyl-o-amidobenzoësäureäthers mittelst wässerigen Ammoniaks unter Alkohol- und Wasserabspaltung in Methyloxychinazolin sich auch auf andere, in der Amidogruppe ein Säureradical enthaltende o-Amidobenzoësäureäther ausdehnen lasse, und zwar untersuchte Er zuerst die Einwirkung von Ammoniak auf *m-Mononitro-o-acetylamidobenzoësäure-Aethyläther*. Er erhielt den schon von Hübner[3]) beschriebenen *m-Mononitro-o-oxybenzoësäure-Monoäthyläther* durch Kochen von m-Nitro-o-oxybenzoësäure (100 g) mit absolutem Alkohol (300 g) und concentrirter Schwefelsäure (150 g) in derben, hellgelb gefärbten, bei 44,5° schmelzenden Nadeln. Derselbe wurde in das Kaliumsalz und dieses durch Erhitzen mit Bromäthyl im geschlossenen Rohre auf 150° in den ebenfalls schon von Hübner (l. c.) beschriebenen *m-Mononitro-o-oxybenzoësäure-Diäthyläther* übergeführt, welcher ein hellgelb gefärbtes, charakteristisch riechendes, unter 40 mm Druck, bei circa 175° siedendes Oel vorstellt, sowie durch partielle Verseifung in die in weifsen, bei 96 bis 97° schmelzenden, in Alkalien und Ammoniak leicht löslichen Nadeln krystallisirende *m-Mononitro-o-äthoxybenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -OC_2H_{5[2]}, NO_{2[3]})$, übergeht. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 130 bis 150° geht der m-Nitro-o-oxybenzoësäure-Diäthyläther nicht, wie Hübner (l. c.) angiebt, in m-Nitro-o-amidobenzamid, sondern in *m-Mononitro-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(COOC_2H_5, NH_2, NH_2)$, über, welcher in tiefgelben, bei 109° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sowie durch Kochen mit Barytwasser und Zersetzen

[1]) J. pr. Chem. [2] 43, 432. — [2]) JB. f. 1887, 2007 ff. — [3]) JB. f. 1877, 749; f. 1879, 681.

des so erhaltenen Baryumsalzes mit Schwefelsäure nicht in die oben beschriebene, bei 96° schmelzende m-Nitroäthoxybenzoësäure, sondern in die von Hübner (l. c.) dargestellte, bei 205° schmelzende m-Nitro-o-amidobenzoësäure, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -NH_{2[2]}, -NO_{2[3]})$, übergeführt wird. Das m-Nitro-o-amidobenzamid darzustellen gelang auf keine Weise. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wird der m-Nitro-o-amidobenzoësäure-Aethyläther in *m-Mononitro-o-acetylamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_5, -NHCOCH_3, -NO_2)$, umgewandelt, welcher anscheinend in zwei Modificationen erhalten wird, nämlich einmal in glänzenden, weifsen, bei 102° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther sehr leicht löslichen Nadeln, sowie als gelber, zwischen 85 und 94° schmelzender, in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther sehr leicht löslicher Körper. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wird der weifse, in Nadeln krystallisirende, wenn auch nicht vollständig, in den gelben Körper umgewandelt. Der m-Mononitro-o-acetylamidobenzoësäure-Aethyläther verwandelt sich nicht beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak, wohl aber beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf circa 170° in *o-Mononitro-β-methyl-δ-oxychinazolin*, $C_6H_3(NO_2, -CO-NH, -N{=}C-CH_3)$, welches in heifsem Alkohol nur schwer, in Wasser, Aether, Benzol gar nicht lösliche, weifse, sich leicht bräunende, unter Zersetzung bei 264° schmelzende Kryställchen bildet. Es ist leicht löslich in Alkalien und Säuren, liefert mit Säuren aber keine Salze, auch ein Ammoniumsalz existirt davon nicht. Sein *Kaliumsalz* wird in feinen, gelbrothen Nadeln erhalten, deren wässerige Lösung mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Zinnchlorid, Eisenchlorid Niederschläge giebt. Der *Methylester des o-Mononitro-β-methyl-δ-oxychinazolins*, $C_6H_3(NO_2, -CO-N-CH_3, -N{=}C-CH_3)$, durch Erhitzen des Nitromethyloxychinazolins (1 Mol.) mit Kali (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 120° dargestellt, krystallisirt in feinen, weifsen, bei 175° schmelzenden, in Säuren leicht, in Alkalien schwer löslichen Nadeln. Die bei der Reduction dieses Nitromethyloxychinazolins

mit Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung entstehende Base bildet farblose, bei 230 bis 232° schmelzende Nadeln, konnte aber bis jetzt noch nicht völlig zinnfrei erhalten werden. *m-Mononitro-o-benzoylamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_5, -NHCOC_6H_5, -NO_2)$, durch Erhitzen des m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthers mit Benzoylchlorid in gelbweifsen, bei 85,5° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Ligroïn schwer löslichen Krystallen gewonnen, wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 160° in das in feinen, weifsen, bis 250° nicht schmelzenden Nadeln krystallisirende *Mononitrophenyloxychinazolin*, $C_6H_3(NO_2, -CO-NH, -N=C-C_6H_5)$, übergeführt. Dasselbe löst sich nur in sehr concentrirten Säuren und fällt schon beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Auch in Alkalien und Ammoniak ist es etwas schwieriger löslich wie das Nitroacetylanhydrid. Die wässerige, neutrale Lösung des Alkalisalzes giebt mit Silbernitrat, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid voluminöse, in Wasser unlösliche Niederschläge. Der *Methylester des Mononitrophenyloxychinazolins*, $C_6H_3(NO_2, -CO-N-CH_3, -N=C-C_6H_5)$, durch Erhitzen des Nitrobenzoylanhydrids im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Methylamin auf 160° gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, weifsen, bei 138° schmelzenden Nädelchen. — Des Weiteren untersuchte Zacharias die Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren *o-Diazobenzoësäure-Aethyläther*. o-Amidobenzoësäure-Aethyläther wurde diazotirt, die saure Lösung des Diazotirungsproductes mit wässerigem Ammoniak bis zur Neutralisirung versetzt und so nach der Gleichung $C_6H_4(-COOC_2H_5, -N_2Cl) + NH_3 = HCl + C_2H_5OH + C_6H_4(-CO-NH, -N=N)$ das von Finger[1]) beschriebene *Benzazimid*, $C_6H_4(-CO-NH, -N=N)$, in weifsen, schwach rosa gefärbten, bei 211 bis 212° schmelzenden Nädelchen gewonnen. — Schliefslich studirte Zacharias noch die Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrosomethylamidobenzoësäure-Aethyläther. Durch

[1]) JB. f. 1888, 1229 f.

Erhitzen von Anthranilsäureäther mit der berechneten Menge Jodmethyl und wenig Alkohol im geschlossenen Rohre auf 120° erhielt Er *o-Methylamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -NHCH_3)$, als rothgefärbtes, gegen 270° siedendes Oel, welches in salzsaurer Lösung durch Behandeln mit Natriumnitrit in den *o-Mononitrosomethylamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -N(CH_3)NO)$, übergeführt wurde. Derselbe stellt ein dickflüssiges Oel vor; die Einwirkung von Ammoniak auf denselben führt nicht zur Anhydrisirung und Ringbildung, da beim Erhitzen des o-Nitrosomethylamidobenzoësäure-Aethyläthers mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° o-Nitrosomethylamidobenzamid und o-Methylamidobenzoësäure gebildet wurden. Das schon von Finger (l. c.) beschriebene *o-Mononitromethylamidobenzamid*, $C_6H_4(-CONH_2, -N(CH_3)NO)$, erscheint in glänzenden, gegen 145° erweichenden und bei 149° schmelzenden Krystallblättchen. Die *o-Methylamidobenzoësäure*, $C_6H_4(-COOH, -NHCH_3)$, bildet farblose, unregelmäſsig ausgebildete, bei 165° erweichende, bei 170° schmelzende, in weiſsen Nadeln sublimirende, in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht, in Wasser, Petroläther und Ligroïn schwerer lösliche Blättchen. Die Säure ist in Säuren und Alkalien zwar löslich, doch hinterlassen diese Lösungen beim Eindampfen keine Salze, sondern Zersetzungsproducte.

Ad. Claus beschrieb gemeinsam mit W. Scheulen[1]) im Anschluſs an frühere Untersuchungen[2]) *Darstellung und Eigenschaften der (3)-Monobrom-(4)-nitrobenzoësäure und der (4)-Monobrom-(2)-nitrobenzoësäure.* Die erstere derselben: *m-Monobrom-p-nitrobenzoësäure*, $C_6H_3Br_{[3]}(NO_{2[4]})COOH_{[1]}$, wird aus dem *(3)-Monobrom-(4)-nitracetanilid*, $C_6H_3(Br, NO_2, NH_2)C_2H_3O$, erhalten, welches durch vorsichtiges Nitriren von m-Bromacetanilid in fast farblosen, breiten Nadeln gewonnen wird und von dem gleichzeitig entstehenden, mit Wasserdampf flüchtigen, in Chloroform und Benzol leicht löslichen (3)-Brom-(6)-nitracetanilid leicht getrennt werden kann. Durch Kochen mit Schwefelsäure geht das (3)-Brom-(4)-nitracetanilid in das bei 172° (uncorr.) schmel-

1) J. pr. Chem. [2] 43, 200. — 2) JB. f. 1888, 1938 f.; f. 1889, 1717 ff., 1720 ff.

zende, in gelben, glänzenden, meist sternförmig gruppirten, grofsen Nadeln krystallisirende, in Wasser sehr wenig, in Chloroform, Benzol und Petroläther nicht lösliche *m-Monobrom-p-nitranilin*, $C_6H_3Br(NO_2)NH_2$, über, welches in das schwach gelblich gefärbte, bei 104° (uncorr.) schmelzende, in Benzol leicht lösliche, Nadeln bildende *m-Monobrom-p-nitrobenzonitril*, $C_6H_3Br(NO_2)CN$, übergeführt wird. Dieses wird durch Verseifen mit Schwefelsäure in *m-Monobrom-p-nitrobenzoësäure* umgewandelt, welche in langen, farblosen, bei 197° (uncorr.) schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Deren *Natriumsalz*, $C_6H_3Br_{[3]}(NO_{2[4]})COONa_{[1]}$, wird in gelblich gefärbten, kein Krystallwasser enthaltenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen, warzenartigen Aggregaten erhalten. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3Br(NO_2)COOK.2H_2O$, erscheint in von Wasser und Alkohol sehr leicht zu lösenden, krystallinischen Krusten. Das *Baryumsalz*, $\{[C_6H_3Br(NO_2)COO]_2Ba\}_2 H_2O$, krystallisirt in hellgelblichen, in heifsem Wasser leicht löslichen, büschelförmigen Gruppen von dünnen Nadeln. Das *Bleisalz*, $[C_6H_3Br(NO_2)COO]_2Pb.H_2O$, ist in Wasser schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_6H_3Br(NO_2)COOAg$, wird als weifser, schwerer, sich bald dunkel färbender Niederschlag erhalten. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_3Br(NO_2)COO]_2Cu$, bildet kleine, hellgrüne, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die *p-Monobrom-o-nitrobenzoësäure*, *(4)-Monobrom-(2)-nitrobenzoësäure*, $C_6H_3Br_{[4]}(NO_{2[2]})COOH_{[1]}$, wurde aus p-Brom-o-nitranilin derart gewonnen, dafs p-Bromacetanilid nitrirt, entacetylirt und das so erhaltene, in goldgelben, bei 117° schmelzenden Nadeln krystallisirende *p-Monobrom-o-nitranilin* in das feine, kaum gelblich gefärbte, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht lösliche, bei 99° (uncorr.) schmelzende und unzersetzt sublimirende Nadeln bildende *p-Monobrom-o-nitrobenzonitril*, $C_6H_3Br_{[4]}(NO_{2[2]})CN_{[1]}$, umgewandelt und dieses mittelst Kali oder Schwefelsäure zu der *p-Brom-o-nitrobenzoësäure* verseift wurde. Dieselbe krystallisirt in grofsen, glänzenden, farblosen, bei 163° (uncorr.) schmelzenden, in kaltem Wasser äufserst wenig, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslichen, durchsichtigen, säulenförmigen

Nadeln, welche denen der o-Nitrobenzoësäure täuschend ähnlich sehen. Das *Natriumsalz*, $C_6H_3Br_{[4]}(NO_{2[2]})COONa_{[1]}$, bildet grofse, glänzende, durchsichtige, säulenförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche meist zu grofsen, büschelförmigen Gruppen vereinigt sind. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3Br(NO_2)COOK$, erscheint in kleinen, durchsichtigen, glänzenden, farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nädelchen. Das *Ammoniumsalz* gleicht ganz dem Natriumsalz. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3Br(NO_2)COO]_2Ca.2H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3Br(NO_2)COO]_2Ba$, bildet farblose, durchsichtige, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. Das *Bleisalz*, $[C_6H_3Br(NO_2)COO]_2Pb.H_2O$, erscheint in kleinen, farblosen, regelmäfsig zu perlmutterglänzenden, fächerartigen Gruppen zusammengelagerten Nadeln. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_3Br(NO_2)COO]_2Cu.7H_2O$, krystallisirt in dunkelgrünblauen, undeutlichen Krystallaggregaten. Das *Silbersalz*, $C_6H_3Br(NO_2)COOAg$, ist ein weifser, schwerer, in Wasser sehr wenig löslicher, lichtbeständiger Niederschlag. Die *p-Monobrom-o-amidobenzoësäure*, $C_6H_3Br_{[4]}(NH_{2[2]})COOH_{[1]}$, durch Reduction der p-Brom-o-nitrobenzoësäure in Eisessiglösung mit Zinnchlorür gewonnen, krystallisirt in langen, farblosen, lichtbrechenden, bei 227° (uncorr.) schmelzenden, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3Br(NH_2)COO]_2Ba.H_2O$, bildet prachtvoll glänzende, farblose, flache Nadeln. Das *Calciumsalz*, $\{[C_6H_3Br(NH_2)COO]_2Ca\}_2.H_2O$, erscheint in metallisch glänzenden, flachen, breiten, zu drüsenartigen Gruppen sich zusammenlagernden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln oder Blättchen. Das *Silbersalz*, $C_6H_3Br(NH_2)COOAg$, wird in weifsen, in Wasser kaum löslichen Flocken erhalten.

G. Pellizari[1]) untersuchte die *Einwirkung von Amidobenzoësäure auf Acetessigäther*. Er erhielt durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Amidobenzoësäure und Acetessigäther in alkoholischer Lösung unter Wasseraustritt *Aethylcrotonamidobenzoësäure* (1,3), welche wahrscheinlich nach der Formel CH_3

[1]) Gazz. chim. ital. 21a, 340.

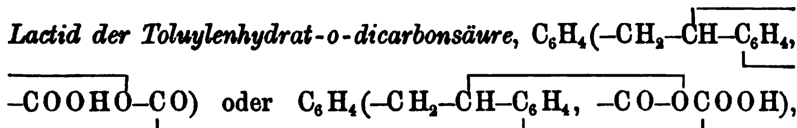
$-C(=NC_6H_4COOH)-CH_2-COOC_2H_5$ constituirt ist. Dieselbe bildet weiſse, kleine, durchsichtige, bei 137° schmelzende, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser schwerer lösliche Prismen. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt sie wieder in ihre Componenten. Aus der Lösung in Alkalien wird sie in der Kälte durch Essigsäure unverändert wieder ausgefällt. Das Kalium- resp. Natriumsalz der Aethylcrotonamidobenzoësäure werden direct durch Erhitzen von amidobenzoësaurem Kalium resp. Natrium mit Acetessigäther in alkoholischer Lösung erhalten. Beim directen Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Acetessigäther in äquimolekularen Mengen bildet sich unter Alkoholaustritt die *Acetylacetamidobenzoësäure* (1,3), $CH_3-CO-CH_2-CO-NH-C_6H_4-COOH$. Dieselbe erscheint in weiſsen, bei 172 bis 173° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol und Essigsäure sehr leicht, in Wasser schwer löslichen Krystallen. Das *Silbersalz* ist ein weiſses Pulver. Es gelang weder aus der Aethylcrotonamidobenzoësäure, noch aus der Acetylacetamidobenzoësäure ein Chinolinderivat zu erhalten. — Durch Erhitzen von *Anthranilsäure* mit Acetessigäther wurde nur die *Acetylacetamidobenzoësäure* (1,2) unter Alkoholaustritt gebildet. Eine unter Wasseraustritt sich bildende Verbindung konnte hier nicht erhalten werden. Die *Acetylacetamidobenzoësäure* (1,2) wird, aus Alkohol krystallisirt, in nadelförmigen, weiſsen, bei 150° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol und Wasser leicht, in Benzol schwer, in Aether sehr schwer löslichen Krystallen gewonnen.

A. Fock[1]) berichtete über die *Krystallform* des von Grohmann[2]) beschriebenen, bei 156° schmelzenden *p-Monobrom-m-nitrobenzanilids*, $C_6H_3Br(NO_2)CONHC_6H_5$. Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\}\infty P\infty$, $c = \{001\}OP$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$, $b = \{010\}\infty P\infty$; gemessene Winkel: $a : c = (100) : (001) = 63^\circ 40'$, $a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) = 43^\circ 41'$, $a : b = (100) : (010) + 90^\circ$ ca. Die gelb gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoid, meist nach

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 234. — [2]) JB. f. 1890, 1778 f.

der Symmetrieaxe verlängert, und bis 9 mm lang, $1^{1}/_{2}$ mm breit und etwa $^{1}/_{3}$ mm dick. Als Endfläche wurde einzig die Symmetrieebene beobachtet. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch das Orthopinakoid gesehen, tritt eine Axe scheinbar ca. 24° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. — Nach Demselben[1]) krystallisirt das von J. Ephraim[2]) dargestellte



Lactid der Toluylenhydrat-o-dicarbonsäure, $C_6H_4(-CH_2-CH-C_6H_4, -COOHO-CO)$ oder $C_6H_4(-CH_2-CH-C_6H_4, -CO-OCOOH)$,

aus alkoholischer Lösung monosymmetrisch (?). Das Axenverhältniſs ist: $a:b:c = 0{,}8962:1:0{,}7478$; der Winkel $\beta = 61^{0}43'$. Beobachtete Formen sind $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} OP$, $o = \{\bar{1}11\} + P$; gemessene Winkel: $m:m = (110):(\bar{1}10) = 76^{0}34'$, $m:o = (110):(001) = 68^{0}10'$, $o:c = (\bar{1}11):(001) = 58'30'$. Die farblosen, glänzenden Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe, sowie etwa 2 bis 3 mm lang und 1 mm dick. Als Endfläche ist in der Regel einzig die Basis vorhanden; die Hemipyramide tritt nur selten und stets nur untergeordnet auf. Die Ausbildung der Krystalle ist eine recht unvollkommene und durch die Eigenthümlichkeit ausgezeichnet, daſs die entsprechenden Prismenflächen meistens einander nicht parallel sind, sondern sich in der Weise anordnen, daſs der vordere Prismenwinkel den angegebenen Werth 76° 34', der hintere dagegen bis $80^{1}/_{2}{}^{0}$ miſst. Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach der Basis *c* und nach dem Prisma *m*. — Das *Golddoppelsalz der Tropinsäure*, $C_8H_{13}NO_4 . HCl . AuCl_3$, welches von C. Liebermann[3]) dargestellt ist, krystallisirt nach Demselben[4]) aus wässeriger Lösung symmetrisch. Das Axenverhältniſs ist: $a:b:c = 0{,}6214:1:?$; $A = 80^{0}47'$, $B = 51^{0}47'$, $C = 75^{0}7'$, $\alpha = 90^{0}0'$, $\beta = 52^{0}45'$, $\gamma = 78^{0}17'$. Beobachtete Formen sind: $b = \{010\} \infty \breve{P} \infty$, $c = \{001\} OP$, $n = \{1\bar{1}0\} \infty{}'P$; $m = \{110\} \infty P'$; $l = \{430\} \infty P'^{4}/_{3}$;

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 460. — [2]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1890, S. 41. — [3]) JB. f. 1890, 2053. — [4]) Zeitschr. Kryst. 19, 462.

gemessene Winkel: $b:n = (0\bar{1}0):(1\bar{1}0) = 47^{0}44'$, $b = m$ (010) :(110) = $69^{0}20'$, $b:c = (0\bar{1}0):(001) = 80^{0}47'$, $n:o = (1\bar{1}0):(001) = 56^{0}39'$, $b:l = (010):(430) = 59^{0}0'$. Die kleinen, glänzenden Krystalle sind kurzprismatisch nach der Verticalaxe und bis $^{1}/_{2}$ mm grofs. Einzelne Individuen sind auch wohl tafelförmig nach der Basis. Von den Formen der Prismenzone herrscht das Brachypinakoid stets vor, die Flächen der Prismen sind unter einander von gleicher Gröfse, von den rechten Formen ist indessen in der Regel nur eine vorhanden. Als Endfläche wurde einzig die Basis beobachtet. Die Krystalle sind fast ohne Ausnahme Zwillinge nach der Basis. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. — Fock [1]) stellte ferner die *Krystallform der* von Liebermann [2]) beschriebenen *Atropasäure*, $C_9H_8O_2$, fest. Die aus Schwefelkohlenstofflösung gewonnenen Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}5702:1:0{,}7891$, der Winkel $\beta = 74^{0}45^{1}/_{2}'$. Beobachtete Formen sind: $b = \{010\}\infty P\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $p = \{112\}-{}^{1}/_{2}P$, $q = \{011\}P\infty$; gemessene Winkel: $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 57^{0}38'$, $q:q = (011):(0\bar{1}1) = 74^{0}14'$, $c:m = (001):(110) = 76^{0}41'$, $c:p = (001):(112) = 33^{0}14'$, $p:p = (112):(1\bar{1}2) = 31^{0}31'$, $q:m = (011):(1\bar{1}0) = 83^{0}40'$, $p:m = (112):(110) = 43^{0}27'$, $p:m = (112):(110) = 62^{0}40'$. Die farblosen, glänzenden Krystalle sind meist prismatisch nach der Verticalaxe und dann bis 4 mm lang und 1 mm dick. Einzelne Individuen sind auch tafelförmig nach der Symmetrieebene und zeigen nicht die Verlängerung nach der Axe *c*. Von den Endflächen sind diejenigen der Hemipyramide meist gröfser ausgebildet als jene des Klinodomas, nicht selten treten letztere ganz zurück. Aufser den genannten Formen machen sich noch zwei Klinodomen bemerkbar, die Flächen des primären sind meist nach ihnen gestreift. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Symmetrieebene. — Auch die von Liebermann [3]) beschriebene, bei 48° schmelzende *Hydrozimmtsäure*, $C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$, wurde von Fock [4]) krystallographisch untersucht. Die aus Petrol-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 462. — [2]) JB. f. 1890, 1890. — [3]) Daselbst. — [4]) Zeitschr. Kryst. 19, 463.

ätherlösung gewonnenen Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $n = \{230\} \infty P ^3/_2$, $l = \{130\}$ $\infty P 3$; gemessene Winkel: $a : m = (100) : (110) = 46^0 43'$, $a : n$ $= (100) : (230) = 57^0 43'$, $a : l = (100) : (130) = 72^0 58'$. Die farblosen Krystalle sind meist langprismatisch nach der Verticalaxe und bis zu $^1/_2$ mm dick. Einzelne Individuen sind auch dünn tafelförmig nach einer Fläche der Prismenzone. Endflächen wurden nicht, ebensowenig auch eine Spaltbarkeit beobachtet. Die Auslöschungsrichtung des Lichtes auf den Prismenflächen ist gegen die Kanten geneigt. — Endlich bestimmte Fock [1]) die Krystallform der von Bistrycki [2]) beschriebenen, bei 171 bis 172° schmelzenden *Diphenylhydrazonopiansäure*, $(CH_3O)_2C_6H_2$ $[-COOH, -CH{=}N{-}N(C_6H_5)_2]$. Die aus Eisessiglösung erhaltenen Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Ihr Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1,3628:1:1,3940$, der Winkel β $= 85^0 11'$. Beobachtete Formen sind: $m = \{110\} \infty P$, $q = \{011\}$ $P \infty$, $r = \{\bar{1}01\} + P \infty$, $s = \{101\} - P \infty$, gemessene Winkel: $m:m = (110):(\bar{1}10) = 72^0 44'$, $q:q = (011):(0\bar{1}1) = 108^0 30'$, $q:m = (011):(\bar{1}10) = 51^0 21'$, $q:m = (011):(110) = 46^0 40'$, $r:m = (\bar{1}01):(\bar{1}10) = 63^0 38'$, $s:m$ $(101):(110) = 65^0$ ca. Die gelblich gefärbten, glänzenden Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe, sowie bis 3 mm lang und 2 mm dick. Von den Endflächen tritt das Orthodoma s nur selten und untergeordnet auf. Die Krystallflächen sind ausnahmslos geknickt und geben doppelte Bilder. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; Zwillinge nach dem Orthopinakoïd kommen nicht selten vor.

E. Franke [3]) untersuchte die *Einwirkung von Sulfosäurechloriden auf o-Amidobenzamid*, um festzustellen, ob die hierbei entstehenden Sulfosäureverbindungen analog den von Weddige [4]) und Körner [5]) untersuchten Carbonsäurederivaten des o-Amidobenzamids beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, durch Einwirkung von Alkalien und durch Kochen mit Wasser unter Ab-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 464. — [2]) JB. f. 1888, 1966. — [3]) J. pr. Chem. [2] 44, 417. — [4]) JB. f. 1887, 2007 ff. — [5]) Daselbst, S. 2011 ff.

spaltung von 1 Mol. Wasser in Anhydroverbindungen übergehen. Er erhielt *Benzolsulfon-o-amidobenzamid*, $C_6H_4(-CONH_2, -NHSO_2C_6H_5)$, durch Erwärmen von o-Amidobenzamid (1 Mol.) mit Benzolsulfosäurechlorid (1 Mol). Dasselbe krystallisirt aus Benzol oder Wasser in fast weifsen, bei 166 bis 167° schmelzenden, in kaltem Wasser und Petroläther nicht, in heifsem Wasser und Benzol schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln und läfst sich durch Kochen mit Wasser nicht in eine Anhydridverbindung überführen. Die Sulfosäurederivate des o-Amidobenzamids verhalten sich also anders als die Carbonsäurederivate. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Seine wässerige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen, unlöslichen, mit Zinnchlorür einen weifsen, krystallinischen, mit Kupfersulfat einen blaugrünen, unlöslichen Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_{11}AgN_2SO_3$, bildet ein feines, weifses, unlösliches Pulver. Ein *salzsaures Salz*, welches früher[1]) irrthümlich erwähnt worden, existirt nicht. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Benzolsulfon-o-amidobenzamid vollständig zersetzt. Das *Anhydrobenzolsulfon-o-amidobenzamid*, $C_6H_4(-CONH, -N=SOC_6H_5)$, dessen Darstellung schon früher[2]) beschrieben, wird am besten durch Erhitzen molekularer Mengen Benzolsulfon-o-amidobenzamid und Phosphorpentachlorid auf 175° erhalten. Es bildet schwach gelb gefärbte, bei 145° schmelzende, in Alkohol sehr leicht, in heifsem Benzol leicht, in Chloroform, Aether und Wasser schwerer lösliche Nadeln. Es ist ebenfalls leicht löslich in verdünnten Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt. In dieser Anhydroverbindung existirte also eine Analogie zwischen den Carbon- und Sulfosäurederivaten des o-Amidobenzamids. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* der Anhydridverbindung bilden weifse Nädelchen. Das *Silbersalz* wird als flockiger, käsiger Niederschlag erhalten, welcher sich beim Kochen als weifses *Pulver* absetzt. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorür, Kupfersulfat

1) JB. f. 1890, 1952. — 2) Daselbst.

und Platinchlorid Niederschläge. Ebenso wie das Benzolsulfon-o-amidobenzamid wird auch die Anhydroverbindung beim Kochen mit concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt. *Benzolsulfon-o-amidobenzmethylamid*, $C_6H_4(-CONHCH_3, -NHSO_2C_6H_5)$, welches durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Benzolsulfon-o-amidobenzamid nicht erhalten werden kann, entsteht einmal durch Erhitzen von je 1 Mol. Anhydrobenzolsulfon-o-amidobenzamid, Kalihydrat (in absolut alkoholischer Lösung) und Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 120° und wird ferner durch Erwärmen des von Weddige [1]) beschriebenen o-Amidobenzmethylamids (1 Mol.) mit Benzolsulfosäurechlorid (1 Mol.) erhalten. Es krystallisirt in kleinen, weißen, in Wasser und Petroläther in der Kälte nicht, in der Siedhitze etwas, in heißem Benzol, Aether und Alkohol leicht löslichen, bei 114° schmelzenden Nädelchen. Ein Anhydrobenzolsulfon-o-amidobenzmethylamid zu erhalten gelang auf keine Weise. *Benzolsulfon-o-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -NHSO_2S_6H_5)$, durch Einwirkung von Benzolsulfosäurechlorid in ätherischer Lösung auf den von Kolbe [2]) beschriebenen o-Amidobenzoësäure-Aethyläther dargestellt, bildet weiße, quadratische, bei 92,5° schmelzende, in Wasser unlösliche, in absolutem Alkohol leicht lösliche Säulen. Durch Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 140 resp. 160° wird er zu Benzolsulfon-o-amidobenzamid verseift und beim Erhitzen mit alkoholischem Methylamin im geschlossenen Rohre auf 140° in das oben beschriebene, bei 114° schmelzende Benzolsulfon-o-amidobenzmethylamid übergeführt. *Benzolsulfon-o-methylamidobenzamid*, $C_6H_4(-CONH_2, -N(CH_3)SO_2C_6H_5$, durch Erwärmen molekularer Mengen von Benzolsulfonchlorid und des von Weddige [3]) beschriebenen o-Methylamidobenzamids dargestellt, krystallisirt in schönen, rhombischen, bei 154° (uncorr.) schmelzenden, in heißem Benzol sehr schwer, in heißem Alkohol sehr leicht löslichen Blättchen. Es ist ebenfalls leicht löslich in verdünnten Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Auf das

---

[1]) JB. f. 1887, 2009. — [2]) JB. f. 1884, 895 ff. — [3]) Daselbst, S. 896.

von Kolbe [1]) beschriebene Anthranilsäureanilid wirkt Benzolsulfosäurechlorid unter Bildung von *Benzolsulfon-o-amidobenzphenylamid*, $C_6H_4(-CONHC_6H_5, -NHSO_2C_6H_5)$, ein, welches schmutzig weiſse, bei 144 bis 144,5° schmelzende Nadeln darstellt. Und ebenso wird durch Erhitzen von Benzolsulfosäurechlorid mit dem von Kolbe [2]) beschriebenen o-Amidobenzoylphenylhydrazin *Benzolsulfon-o-amidobenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_4(-CONHNHC_6H_5, -NHSO_2C_6H_5$, in schmutzig weiſsen, bei 140 bis 142° schmelzenden Nadeln erhalten. Durch Einwirkung von Methylsulfosäurechlorid vom Siedepunkt 160 bis 161° auf o-Amidobenzamid bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Er *Methylsulfon-o-amidobenzamid*, $C_6H_4(-CONH_2, -NHSO_2CH_3)$, in fast weiſsen, bei 156 bis 157° schmelzenden Säulen. Diesen Körper in eine Anhydroverbindung überzuführen gelang auf keine Weise. Schlieſslich wurde durch Einwirkung von Sulfonylchlorid auf o-Amidobenzamid bei gewöhnlicher Temperatur *Dichloranthranilamid*, $C_6H_2Cl_2(-CONH_2, -NH_2)$, in schwach schmutziggelb gefärbten, bei 175 bis 176° schmelzenden Nadeln erhalten und dasselbe durch Erhitzen mit Kalilauge in die von Dorsch [3]) dargestellte Dichloranthranilsäure übergeführt.

E. Knape [4]) stellte *Formyl- und Oxalylderivate des o-Amidobenzamids* dar in der Absicht, aus denselben die Anhydride $C_6H_4(-CO-NH, -N=CH)$ nebst $C_6H_4(-CO-NH, -N=C-COOH)$ darzustellen und dieselben mit den von Grieſs [5]) aus Dicyanamidobenzoyl gewonnenen Carbimidamidobenzoyl, $C_6H_4(-CO-N, -NH-CH)$, sowie Carbonylcyanamidobenzoyl, $C_6H_4(-CO-N, -NH-C-COOH)$, zu vergleichen. Das zu den Versuchen verwendete *o-Amidobenzamid* wurde derart dargestellt, daſs Indigo (100 g) mit Salpetersäure (85 g) vom spec. Gewichte 1,35 in der Wärme zu Isatin, dieses durch Chromsäure in Eisessiglösung zu Isatosäure oxydirt und diese durch Behandeln mit wässerigem

[1]) JB. f. 1884, 896. — [2]) Daselbst, S. 895 ff. — [3]) JB. f. 1886, 1436. — [4]) J. pr. Chem. [2] 43, 209. — [5]) JB. f. 1885, 1461 ff.

Ammoniak in o-Amidobenzamid übergeführt wurde. Die o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) wurde durch Reduction von o-Nitrobenzoësäure (25 g) in alkoholischer Lösung (20 g absoluter Alkohol) mit granulirtem Zinn (50 g) und der erforderlichen Menge gewöhnlicher Salzsäure erhalten. *Formyl-o-amidobenzamid*, C_6H_4 ($-CONH_2$, $-NHCOH$), welches schon von Weddige[1]) beschrieben worden ist, wurde durch Behandeln von o-Amidobenzamid (2 Mol.) mit Ameisensäure (3 Mol.) von 95° bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen, stark glänzenden, rhomboëdrischen oder auch in nadelförmigen, in Aceton sehr leicht, in Alkohol, Aether und Wasser leicht, in Benzol und Chloroform nur in der Wärme, in Ligroïn und Petroläther fast gar nicht löslichen Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 123° und entwickelt bei 170° Gasblasen. In verdünntem wässerigen Ammoniak und Alkalien ist es leicht löslich, ebenso in concentrirter Salzsäure, in verdünnter Salzsäure löst es sich nur in der Wärme. Dessen *Platindoppelsalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien verwandelt das Formyl-o-amidobenzamid sich in das Anhydrid, das *Anhydroformyl-o-amidobenzamid* oder *δ-Oxychinazolin*, $C_6H_4(-CO-NH, -N=CH)$, welches am besten durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen des Formyl-o-amidobenzamids im Oelbade auf 170 bis 180° dargestellt wird, sowie schneeweiſse, lange, feine, bei 211 bis 212° schmelzende, in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether nur in der Siedhitze, in Ligroïn und Petroläther gar nicht lösliche Nadeln bildet. Auch in Säuren und Alkalien ist es leicht löslich. Alle Lösungen, besonders seine wässerigen, zeigen eine starke, blaue Fluorescenz. Es erwies sich als völlig identisch mit dem von Grieſs (l. c.) beschriebenen *Carbimidamidobenzoyl*. Das *Platindoppelsalz* desselben, $[C_6H_4(-CO-NH, -N=CH)]_2 . 2HCl . PtCl_4 . H_2O$, erscheint als schwerer, orangerother, mikrokrystallinischer, in Alkohol wenig, in Wasser leichter löslicher, über 250° sich zersetzender Niederschlag. *γ-Methyl-δ-oxychinazolin*, $C_6H_4(-CO-N(CH_3), -N=CH)$, durch

[1]) JB. f. 1885, 1465 f.

Lösen von δ-Oxychinazolin in der berechneten Menge kalter, methylalkoholischer Kalilauge und Behandeln mit Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Chloroform oder Ligroïn in langen, atlasglänzenden, bei 71° schmelzenden, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln. Das *Platindoppelsalz* desselben, $[C_6H_4(-CO-N(CH_3), -N=CH)]_2.2HCl.PtCl_4$, wird in glänzenden, dendritischen Nadeln erhalten. Läfst man gleiche Moleküle o-Amidobenzamid und Ameisensäure von 95 Proc. auf einander einwirken, so erhält man in dünnen, fast quadratischen, rhombischen, bei 135° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Wasser leicht, in Chloroform ziemlich leicht, in Ligroïn nur in der Hitze, in Petroläther gar nicht löslichen Blättchen oder Täfelchen krystallisirendes *Formyldi-o-amidobenzamid*, $C_{15}H_{16}N_4O_3$, welches als durch Vereinigung von 2 Mol. o-Amidobenzamid mit 1 Mol. o-Ameisensäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden oder auch als Additionsproduct von 1 Mol. o-Amidobenzamid und 1 Mol. Formyl-o-amidobenzamid aufgefafst werden kann. Durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder verdünnten Alkalien wird es in δ-Oxychinazolin verwandelt. Sein *Platindoppelsalz* krystallisirt in gelbrothen, langen, dünnen, glänzenden Nädelchen, deren alkoholische Lösung blaue Fluorescenz zeigt. Eine Anhydroverbindung und ein Methylderivat des Formyldi-o-amidobenzamids zu erhalten gelang nicht. *Formylamidobenzmethylamid*, $C_6H_4[-CO-NH(CH_3), -NHCHO]$, durch Behandeln des von Weddige[1]) beschriebenen o-Amidobenzmethylamids mit der äquimolekularen Menge Ameisensäure gewonnen, bildet strahlig zu Warzen vereinigte, bei 111 bis 112° schmelzende, in Wasser und Alkohol äufserst leicht, in Aether und Benzol sehr leicht, in Ligroïn nicht lösliche Nädelchen. Durch Erhitzen auf 190 bis 200° wird es in obiges, bei 71° schmelzendes γ-Methyl-δ-oxychinazolin übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 100° giebt es eine in langen, etwas verflachten Nädelchen krystallisirende *Jodmethylverbindung*, $C_{10}H_{11}N_2OJ$, welche durch frisch gefälltes

[1]) JB. f. 1887, 2007 ff.

Silberoxyd in eine feine, seideglänzende Härchen bildende *Hydroxyammonverbindung* übergeführt wird. Das aus der Jodmethylverbindung dargestellte *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_9H_8N_2O-CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, erscheint als orangegelbes, aus feinen Nadeln bestehendes, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Aus der Identität der beiden, einerseits aus dem δ-Oxychinazolin und andererseits aus dem Formyl-o-amidobenzmethylamid erhaltenen Methylderivate ergiebt sich, dafs das *δ-Oxychinazolin* und ebenso das Griefs'sche Carbimidamidobenzoyl nach der Formel $C_6H_4(-CO-NH, -N=CH)$ constituirt sind. Das nach den Angaben von Weddige[1]) durch Erhitzen von o-Amidobenzamid in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° dargestellte *Monomethyl-o-amidobenzamid*, $C_6H_4[-CO-NH_2, -NH(CH_3)]$, wurde in perlmutterglänzenden, bei 160° schmelzenden Blättchen erhalten. Das daneben sich gleichfalls bildende *Dimethyl-o-amidobenzamid*, $C_6H_4[-CO-NH_2, -N(CH_3)_2]$, zeigt bei 139 bis 140° schmelzende Nadeln und giebt ein in lanzettähnlichen Nadeln krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4(-CONH_2, -N(CH_3)_2] 2 . 2 HCl . PtCl_4$. *Formylmethylamidobenzamid*, $C_6H_4(CONH_2, -N(CH_3)CHO]$, bildet sich erst beim Erhitzen des Monomethyl-o-amidobenzamids mit der berechneten Menge Ameisensäure im geschlossenen Rohre auf 100°; es krystallisirt in federartig verzweigten, flachen, bei 100° erweichenden und bei 113° schmelzenden Nadeln. Durch längeres Erhitzen im Oelbade auf 150 bis 160° wurde es in ein gelblich gefärbtes, dickes, eine schöne gelbgrüne Fluorescenz zeigendes Oel umgewandelt, welches zu kleinen, bei 123 bis 124° schmelzenden Nädelchen erstarrte, von dem aber nicht constatirt werden konnte, ob es die erwartete Anhydroverbindung $C_6H_4[-CO-N, -N(CH_3)-CH]$ darstellte. — Bei der Einwirkung von Oxalylverbindungen auf *o-Amidobenzamid* wurden Producte erhalten, welche theils wegen ihrer gleichen Löslichkeitsverhältnisse, theils wegen ihrer Veränderlichkeit in der Hitze nicht isolirbar waren. Unter gewissen, nicht auf-

---

[1]) JB. f. 1887, 2007 ff.

geklärten Bedingungen entsteht bei der Einwirkung von Oxalsäure-Aethyläther auf o-Amidobenzamid die *Verbindung* $C_6H_4(-CO-NH_2, -NHCOCOC_2H_5)$, welche in kleinen, prismatischen, bei 158 bis 159° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Aus der Mutterlauge derselben liefs sich noch ein in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirender, bei 140 bis 141° schmelzender *Körper* isoliren, welcher die Molekularformel $C_{55}H_{58}NO_2$ besafs. Aus dem Einwirkungsproducte von Oxalsäure-Methyläther auf o-Amidobenzamid konnte ein einheitliches Product nicht isolirt werden. Dagegen ergab es sich, dafs sowohl Oxalsäure-Aethyläther als auch Oxalsäure-Methyläther mit o-Amidobenzamid Additionsproducte geben. Das *Aethyladditionsproduct*, $C_6H_4(-CO-NH_2, -NH_2).(COOC_2H_5)_2$, krystallisirt in langen, theils dicken, theils flachen, bei 87 bis 90° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Aceton, Wasser leicht, in Chloroform nur in der Wärme, in Ligroïn und Petroläther gar nicht löslichen Prismen, welche beim Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure Oxalsäure-Aethyläther langsam abgeben. Die *Methylverbindung*, $C_6H_4(-CO-NH_2, -NH_2).(COOCH_3)_2$, bildet feine, kurze, bei 80 bis 90° schmelzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nädelchen. Beide Verbindungen werden beim Kochen mit Salzsäure in salzsaures o-Amidobenzamid und Oxalsäure-Aethyläther resp. Oxalsäure-Methyläther gespalten. Die Methylverbindung ist viel beständiger wie die analoge Aethylverbindung und läfst sich daher auch im Vacuum trocknen und ohne Veränderung aufbewahren.

Andrew Stewart [1]) machte eine vorläufige Mittheilung über *einige Thioderivate des o-Amidobenzamids*. Er erhielt durch Erhitzen gleicher Moleküle o-Amidobenzamid und *Allylsenföl* einen in glänzenden, farblosen Nadeln und Tafeln krystallisirenden, bei 198 bis 199° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslichen *Körper* von der empirischen Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2SO$, welcher durch Addition von Allylsenföl an o-Amidobenzamid und darauf folgendes Austreten von Ammoniak nach

---

[1]) *J. pr. Chem.* [2] **43**, 415.

der Gleichung $C_6H_4(-NH_2, -CO-NH_2) + C_3H_5NCS = C_6H_4(-NH-CS, -CO-N[C_3H_5]) + NH_3$ entstanden sein kann. Der Körper löst sich in Alkalien und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert wieder ausgefällt. Seine Benzollösung fluorescirt blau. — Beim Erhitzen von o-Amidobenzamid in analoger Weise mit *Phenylsenföl* wird eine in farblosen, seideglänzenden Tafeln krystallisirende Verbindung gewonnen. — Beim Erhitzen von o-Amidobenzamid mit *Thioharnstoff* auf 180 bis 200°, bis kein Schwefelammonium mehr entweicht, entsteht eine *Verbindung* von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_6N_2SO$, welche einem *Monothiobenzoylenharnstoff*, $C_6H_4(-NH-CS, -CO-NH)$, entspricht. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in crêmeweifsen Warzen, schmilzt bei 280 bis 281°, löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit 2 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Natrium im geschlossenen Rohre auf circa 130° wird der Körper, unter gleichzeitigem Auftreten von starkem Mercaptangeruch, in eine schwere, farblose, in Sechsflächenprismen krystallisirende, schwefelhaltige, bei 300° noch nicht schmelzende Verbindung übergeführt. — Bei der Einwirkung von Thioharnstoff auf *Anthranilsäure* entsteht ebenfalls eine farblose, krystallinische Verbindung.

H. Thiesing[1]) berichtete über die *Darstellung von Methylendibenzamid und analoger Verbindungen.* Er erhielt das bei 218° (uncorr.) schmelzende *Methylendibenzamid* durch Behandeln einer heifsen Lösung von Paraformaldehyd (1 Mol.) und Benzonitril (2 Mol.) in Eisessig mit der entsprechenden Menge englischer Schwefelsäure, Versetzen des Productes nach dem Abkühlen mit Wasser und Umkrystallisiren des so erhaltenen rohen Methylendibenzamids aus Alkohol. Das auf analoge Weise aus Nitrobenzonitril dargestellte *Methylendinitrodibenzamid* krystallisirt in feinen, bei 214° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Das ebenso aus p-Tolunitril erhaltene *Methylendi-p-tolylamid* bildet feine, zu

[1]) J. pr. Chem. [2] 44, 570.

Büscheln vereinigte, bei 217° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol Aether, Chloroform leicht und auch in starken Säuren unverändert lösliche Nadeln, dagegen wird es beim Kochen mit Salzsäure in p-Toluylsäure umgewandelt. — Das aus o-Tolunitril gewonnene *Methylendi-o-toluylamid* wurde nur als gelatinöse, bei 199° (uncorr.) schmelzende Masse erhalten. Das endlich aus Benzylcyanid dargestellte *Methylendi-α-toluylamid* krystallisirt aus Alkohol in feinen, prismatischen, bei 211° (uncorr.) schmelzenden Nadeln.

P. Thieme[1]) untersuchte die *Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf nitrirte Oxybenzoësäureäther*. Er verwendete zu Seinen Versuchen 25 procentiges wässeriges, 12,5 procentiges alkoholisches Ammoniak und eine 33 procentige alkoholische Methylaminlösung und untersuchte deren Einwirkung auf Derivate der p-, m- und o-Oxybenzoësäure. *p-Oxybenzoësäure-Aethyläther* wurde durch Erhitzen von p-Oxybenzoësäure (2 Thln.) mit concentrirter Schwefelsäure (3 Thln.) und Alkohol (6 Thln.) in derben, rhombischen, geruchlosen, bei 115° schmelzenden Krystallen erhalten und nach den Angaben von Barth[2]) durch Erhitzen mit Salpetersäure (100 g auf 100 g Benzoësäureäther) vom spec. Gewichte 1,4 und Wasser (500 g) in den schöne, hellrothe, prismatische, bei 69° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser nicht lösliche Krystalle bildenden *m-Mononitro-p-oxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[3]}, -OH_{[4]})$, übergeführt. Derselbe wird durch Kalilauge zu der schon von Griefs[3]) beschriebenen, fast weifse Krystalle bildenden, bei 185° schmelzenden Nitrooxybenzoësäure, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -NO_{2[3]}, -OH_{[4]})$, verseift. Der p-Oxybenzoësäure-Aethyläther liefert beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak p-Oxybenzamid, von alkoholischem Ammoniak wird er nicht verändert. Der m-Nitro-p-oxybenzoësäure-Aethyläther giebt beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak kein Nitroxybenzamid, beim Erhitzen mit dem gleichen Reagens im geschlossenen Rohre auf 145° der Hauptsache nach Ammon-

[1]) J. pr. Chem. [2] 43, 451. — [2]) JB. f. 1866, 393 ff. — [3]) JB. f. 1866, 394; f. 1887, 2001.

salze der m-Nitro-p-Oxybenzoësäure, und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 180° Ammonsalze des Esters. *m-Mononitro-p-oxybenzoësäure-Diäthyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[3]}, -OC_2H_{5[4]})$, durch Ueberführung des Nitrooxybenzoësäure-Aethyläthers in das Kaliumsalz und Erhitzen desselben mit Bromäthyl im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140° dargestellt, bildet farblose, glänzende, bei 64° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Eisessig und concentrirter Salzsäure schwerer lösliche Nadeln oder Blättchen. Durch achtstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140° wird er in *m-Mononitro-p-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[3]}, -NH_{2[4]})$, übergeführt, welcher in langen, gelben, bei 136° schmelzenden, in kalter, concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure leicht löslichen Nadeln krystallisirt, in feinen, langen Nadeln sublimirt und durch Umwandlung in das Baryumsalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure in die schon von Griefs[1]) und Salkowski[2]) beschriebene, in röthlich gelben Nädelchen krystallisirende und bei 280 bis 281° schmelzende m-Nitro-p-amidobenzoësäure übergeht. Wässeriges Ammoniak verwandelt den m-Nitro-p-oxybenzoësäure-Aethyläther unter gleichen Bedingungen, wie das alkoholische Ammoniak, in m-nitro-p-amidobenzoësaures Ammon. Während das Ammoniak also in alkoholischer Lösung auf die Aethoxylgruppe im Kerne sehr leicht einwirkt, aber das Aethoxyl im Carbonyl unangegriffen läfst, wirkt es in wässeriger Lösung auf den Kern amidirend und auf die Aethergruppe zugleich verseifend. Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den m-Nitro-p-amidobenzoësäure-Aethyläther wurde neben Ammonsalzen *m-Mononitro-p-amidobenzamid*, $C_6H_3(-CONH_{2[1]}, -NO_{2[3]}, -NH_{2[4]})$, in langen, verfilzten, gelben, unter Zersetzung bei 226° schmelzenden, in siedendem Wasser, Alkohol, Eisessig leicht, in Aether und Chloroform schwerer, in Benzol kaum löslichen, in feinen Nädelchen sublimirenden Nadeln erhalten. Es löst sich in Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien

[1]) JB. f. 1872, 730 ff. — [2]) JB. f. 1874, 723.

unter Bildung von nitroamidobenzoësauren Salzen, ein salzsaures Salz bildet es nicht. *m-Mononitro-p-acetamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[3]}, -NHCOCH_{3[4]})$, durch Erhitzen des Nitroamidoäthers mit Acetylchlorid in fast weifsen, verfilzten, bei 95 bis 96° schmelzenden und unverändert sublimirenden Nadeln gewonnen, wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 180 bis 190° wieder in den Nitroamidoester, durch wässeriges Ammoniak in Ammoniumsalze der Nitroamidobenzoësäure übergeführt. In beiden Fällen wird also durch Ammoniak die Aethylgruppe wieder abgespalten. Durch Erhitzen mit Methylamin (2 Mol.) im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140° verwandelt sich der m-Nitro-p-oxybenzoësäure-Diäthyläther in *m-Mononitro-p-methylamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[3]}, -NHCH_{3[4]})$. Das methylsubstituirte Ammoniak tauscht also, analog dem alkoholischen Ammoniak, nur das Aethoxyl des Benzolkernes aus und läfst das des Carboxyls unangegriffen. Der m-Nitro-p-methylamidobenzoësäure-Aethyläther wird in schönen, orangegelben, derben, prismatischen, bei 100° schmelzenden, in Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und concentrirter Salzsäure leicht löslichen Krystallen erhalten, sowie durch Verseifen mit Barythydrat und Zersetzen des gebildeten Baryumsalzes mit Salzsäure in die in mikroskopisch kleinen, zu büscheligen Aggregaten vereinigten, bei 295° unter Zersetzung schmelzenden, in heifsem Wasser nur schwer löslichen Nädelchen krystallisirende *m-Mononitro-p-methylamidobenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -NO_{2[3]}, -NHCH_{3[4]})$, übergeführt. Die Lösung ihres Kaliumsalzes giebt mit Eisensulfat einen schweren, dunkelgrünen, mit Kupfersulfat einen hell moosgrünen, mit Silbernitrat einen sehr voluminösen, hell ziegelrothen Niederschlag. — Der schon von Salkowski[1]) beschriebene *m-Dinitro-p-oxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_2(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[3]}, -OH_{[4]}, -NO_{2[5]})$, wurde durch Nitriren des Mononitroesters (30 g) mit einem Gemisch von Salpetersäure (190 g) vom spec. Gewichte 1,4 und Schwefelsäure (160 g) in derben, gelben, bei 87° schmel-

[1]) JB. f. 1872, 714 ff.

zenden Nadeln gewonnen und zu der bei 237° schmelzenden *m-Dinitro-p-oxybenzoësäure* verseift. Alkoholisches Ammoniak verwandelt den Ester vorherrschend in Ammonsalze desselben, während wässeriges Ammoniak ihn in Ammonsalze der Dinitrooxybenzoësäure umwandelt. Dinitrobenzamid wurde nicht erhalten. *m-Dinitro-p-oxybenzoësäure-Diäthyläther*, $C_6H_2(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[3]}, -OC_2H_{5[4]}, -NO_{2[5]})$, konnte nur aus dem Silbersalz des Dinitromonoäthyläthers durch Behandeln mit Jodäthyl erhalten werden. Er krystallisirt in weißen, bei 56° schmelzenden Nädelchen und wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 130° in den schon von Salkowski (l. c.) beschriebenen, in citronengelben, speckig glänzenden, bei 114° schmelzenden Blättchen oder Täfelchen krystallisirenden *m-Dinitro-p-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_2(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[3]}, -NH_{2[4]}, -NO_{2[5]})$, übergeführt. Mit wässerigem Ammoniak bildet er bei 130 bis 140° dinitroamidobenzoësaures Ammon, welches die bei 259° schmelzende, von Salkowski (l. c.) beschriebene m-Dinitro-p-amidobenzoësäure lieferte. — Die Nitrirung der m-Oxybenzoësäure wurde nach der von Griefs[1]) angegebenen Methode vorgenommen und derart *p-Mononitro-m-oxybenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -OH_{[3]}, -NO_{2[4]})$, in messinggelben, bei 229 bis 230° schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen gewonnen. Dieselbe wurde durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol in einen aus starken gelblichen, prismatischen, bei 84° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln bestehenden Ester: *p-Mononitro-m-oxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[4]}, -OH_{[3]})$, übergeführt, welcher beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak ein Ammonsalz des Esters, beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak Salze der p-Nitro-m-oxybenzoësäure, aber kein Nitrooxybenzamid lieferte. Der aus dem Kaliumsalz des Monoäthylesters durch Behandeln mit Bromäthyl gewonnene *p-Mononitro-m-oxybenzoësäure-Diäthyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -OC_2H_{5[3]}, -NO_{2[4]})$, krystallisirt in rein weißen, prismatischen, bei 60 bis 61° schmelzenden, in Wasser

[1]) JB. f. 1887, 2000.

nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig wie concentrirter Salzsäure leicht löslichen Nadeln und wird durch achtstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 180° (bei 130 bis 140° erfolgt noch keine Umsetzung) in *p-Mononitro-m-äthoxylbenzamid*, $C_6H_3(-CO_2NH_{2[1]}, -NO_{2[3]}, -OC_2H_{5[3]})$, übergeführt, welches in goldgelben Nadeln oder schwach perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 202° schmilzt, in kaltem nicht, auch in heifsem Wasser nur schwer, selbst in kaltem Aether und Benzol schwer, in Alkohol, Eisessig und concentrirter Salzsäure leicht löslich ist, sowie durch Kochen mit Barytwasser und Zersetzen des gebildeten Baryumsalzes mit Salzsäure die schwach gelblichen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslichen, bei 216,5° schmelzende Nädelchen: *p-Mononitro-m-oxäthylbenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH, -OC_2H_5, -NO_2)$, liefert. Bei der Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks bleibt hier also das Aethoxyl im Kerne unangegriffen, während dasjenige des Carbonyls durch Amid ersetzt wird. Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den p-Nitro-m-oxybenzoësäure-Diäthyläther wird das Aethoxyl im Kerne gegen Amid ausgetauscht und dasjenige im Carbonyl verseift, wobei Ammonsalze der *p-Mononitro-m-amidobenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -NH_{2[3]}, -NO_{2[4]})$, gebildet werden. Die aus dem Ammonsalze abgeschiedene, schon von Kaiser[1]) beschriebene *p-Mononitro-m-amidobenzoësäure* bildet schöne, ziegelrothe, bei 290° unter Zersetzung schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen. Der *Aethylester*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[4]}, -NH_{2[3]})$, durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl gewonnen, krystallisirt in schönen, gelbrothen, bei 139° schmelzenden Nadeln. Derselbe liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 160 bis 170° die röthlichgelben, zarten, bei 231 bis 232° schmelzenden, in heifsem Wasser, Alkohol, Eisessig und concentrirter Salzsäure löslichen Nadeln von *p-Mononitro-m-amidobenzamid*, $C_6H_3(-CONH_{2[1]}, -NH_{2[3]}, -NO_{2[4]})$. Durch Erhitzen von p-Nitro-m-oxybenzoësäure-Diäthyläther mit Methylamin (2 Mol.) im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° erhält man das in

[1]) JB. f. 1885, 1468.

langen, dünnen, bei 194° schmelzenden, in kaltem Wasser, Benzol und Aether wenig, in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig leichter löslichen Nadeln auftretende *p-Mononitro-m-methylamidobenzmethylamid*, $C_6H_3(-CONHCH_{3[1]}, -NHCH_{3[3]}, -NO_{2[4]})$, welches durch Kalihydrat in die prächtig rothen, glänzenden, rhombischen, bei 250° sich bräunenden, bei 268° sich völlig zersetzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser und concentrirter Schwefelsäure schwerer lösliche Täfelchen und Säulen von *p-Mononitro-m-methylamidobenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -NHCH_{3[3]}, -NO_{2[4]})$, verseift wird. Dessen *Kaliumsalz* krystallisirt in langen, dünnen, dunkelorangerothen, zu sternförmigen Aggregaten vereinten Nadeln. Auch die zweite, von Griefs (l. c.) schon beschriebene *(v-)o-Mononitro-m-oxybenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -NO_{2[2]}, -OH_{[3]}) . H_2O$, welche in schwach gelblichen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, im wasserfreien Zustande bei 178° schmelzenden, einen intensiv süfsen Geschmack besitzenden Prismen krystallisirt, wurde in die säulenförmigen, bei 124° schmelzenden Krystalle des Esters: *(v-)o-Mononitro-m-oxybenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[2]}, -OH_{[3]})$, übergeführt, aber auch bei ihm gelang es weder durch wässeriges noch durch alkoholisches Ammoniak, ein Nitrooxybenzamid zu erhalten. Der aus dem Monoäthylester gewonnene, in fast farblosen Nadeln oder auch in massiven prismatischen Tafeln und Säulen krystallisirende, bei 53 bis 54° schmelzende *o-Mononitro-m-oxybenzoësäure-Diäthyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[2]}, -OC_2H_{5[3]})$, wird durch alkoholisches Ammoniak, selbst beim Erhitzen bis auf 180° nicht verändert, dagegen beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 150° in die *(v-)o-Mononitro-m-oxybenzoësäure* übergeführt, welche schwach gelbliche, prismatische, krystallwasserhaltige, mit Krystallwasser bei 131°, krystallwasserfrei bei 177 bis 178° schmelzende Krystalle bildet. In diesem Falle hat also das wässerige Ammoniak auf beide, in der Orthostellung zum Nitryl stehende Oxäthylgruppen verseifend eingewirkt. — Für die Versuche mit Derivaten der o-Oxybenzoësäure wurde als Ausgangsmaterial die schon von Hübner[1]) beschriebene *(a-)m-Mononitro-o-oxybenzoësäure* vom

[1]) JB. f. 1877, 749; f. 1879, 681.

Schmelzpunkte 228° benutzt und dieselbe zunächst in den bei 96° schmelzenden *Aethylester* übergeführt. Derselbe liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140° das Ammoniumsalz des m-Nitro-o-oxybenzamids, aus welchem durch Salzsäure *(a-)m-Mononitro-o-oxybenzamid* in langen, weifsen, bei 225° schmelzenden Nadeln ausgefällt wird. Beim Behandeln des Aethylesters mit wässerigem Ammoniak entstanden der Hauptsache nach Ammoniumsalze der (v-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure. Der ebenfalls schon von Hübner (l. c.) beschriebene, in analoger Weise wie der p-Oxybenzoësäure-Diäthyläther dargestellte *m-Mononitro-o-oxybenzoësäure-Diäthyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -OC_2H_{5[2]}, -NO_{2[5]})$, welcher fast farblose, perlmutterglänzende, bei 68° schmelzende Blättchen bildet, wird durch wässeriges Ammoniak in Ammonsalze der Nitroamidobenzoësäure, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140° in *(a-)m-Mononitro-o-amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NO_{2[5]}, -NH_{2[4]})$, übergeführt, welcher in zarten, gelben, bei 145° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Eisessig und concentrirter Salzsäure leicht, in Wasser nicht löslichen, in verfilzten Nadeln sublimirenden Nadeln krystallisirt und zu der schon von Hübner (l. c.) und Griefs (l. c.) beschriebenen, in dünnen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 263° krystallisirenden (a-)m-Nitro-o-amidobenzoësäure verseift wird. Die Einwirkung des Ammoniaks auf den m-Nitro-o-oxybenzoësäure-Diäthyläther verläuft also ganz in derselben Weise, wie auf den m-Nitro-p-oxybenzoësäure-Diäthyläther. Während aber bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den m-Nitro-p-amidobenzoësäure-Aethyläther Amidbildung stattfindet, wird bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den m-Nitro-o-amidobenzoësäure-Aethyläther nur das Aethoxyl im Carbonyl durch die Ammoniumgruppe, nicht aber durch die Amidgruppe ersetzt. Bei der Einwirkung von Methylamin (1 Mol.) auf den (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure-Diäthyläther bei 120 bis 125° entstand der schöne, grünlichgelbe, dünne, bei 103° schmelzende, in verfilzten, dünnen Nadeln sublimirende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, Eisessig und Salzsäure schwerer lösliche,

Nadeln bildende *(a-)m-Mononitro-o-methylamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NHCH_{3[2]}, -NO_{2[5]})$. Dagegen wurde der m-Nitro-o-oxybenzoësäure-Diäthyläther beim Erhitzen mit alkoholischem Methylamin auf 180° in das in goldgelben, langen, dünnen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 204° sublimirende, in Aether und heifsem Wasser schwer, in Alkohol und concentrirter Salzsäure leichter lösliche, in Nadeln krystallisirende *(a-)m-Mononitro-o-methylamidobenzamid*, $C_6H_3(-CONHCH_{3[1]}, -NHCH_{3[2]}, -NO_{2[5]})$, übergeführt. Die durch Verseifen des Esters gewonnene *(a)-m-Mononitro-o-methylamidobenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -NHCH_{3[2]}, -NO_{2[5]})$, wird in kleinen, hellgelben, rhombischen, perlmutterglänzenden, bei 259° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser schwer, in kaltem Wasser kaum löslichen Täfelchen erhalten. Der durch Erhitzen des m-Nitro-o-amidobenzoësäure-Aethyläthers mit Acetylchlorid dargestellte *(a-)m-Mononitro-o-acetamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -NHCOCH_{3[2]}, -NO_{2[5]})$, welcher in ziemlich starken, fast farblosen, langen, bei 153° schmelzenden, in Wasser und concentrirter Salzsäure nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslichen Nadeln krystallisirt, wird durch Erhitzen mit wässerigem und alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 170° in *(a-)m-Mononitroanhydroacetyl-o-amidobenzamid*, *m-Mononitro-β-methyl-δ-oxychinazolin*, $C_6H_3(NO_2, CO-NH, -N{=}C-CH_3)$, übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, fast weifsen, gut ausgebildeten, polygonal begrenzten, vier- und sechsseitigen Täfelchen, aus Wasser in kleinen, nadelförmigen bis prismatischen, meist zu Aggregaten vereinigten, fast weifsen Krystallen, aus wässerig-ammoniakalischer Lösung in eigenartigen, dendritisch verzweigten, zu Aggregaten vereinigten Formen. Es schmilzt auf dem Platinblech, bräunt sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen schon bei 230° und nimmt in der Bräunung bis 280° zu. 0,1 g Anhydrid lösen sich in circa 80 g siedenden Wassers. In Aether ist es kaum, in Benzol gar nicht löslich. Es hat den Charakter einer schwachen organischen Säure. Ein salzsaures Salz bildet es nicht. Das *Ammoniumsalz*

ist nicht beständig. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in hellgelben Warzen. Seine wässerige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen, voluminösen, mit Silbernitrat einen ebenfalls sehr voluminösen, zuerst farblosen, später weifs werdenden, mit Kupfersulfat einen schön hellgrünen, mit Eisenchlorid einen gelblich weifsen und mit Eisensulfat einen hell rothbraunen Niederschlag. Der Anhydrokörper scheint identisch zu sein mit dem von Dehoff[1]) beschriebenen Nitroanhydroacetyl-o-amidobenzamid. Beim Erhitzen mit Methylamin im geschlossenen Rohre auf 130° geht der (a-)m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäure-Aethyläther in den in fast farblosen, spitzen, meist zu Gruppen vereinigten, bei 165° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser schwerer löslichen Nadeln krystallisirenden *Methyläther des (a-)m-Mononitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids*, *(a-)m-Mononitro-β-γ-dimethyl-δ-oxychinazolin*, $C_6H_3(NO_2)(-CO-NCH_3, -N=C-CH_3)$, über. Derselbe wird ebenfalls durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl auf 100° erhalten. Der endlich durch Erhitzen des m-Nitro-o-methylamidobenzoësäure-Aethyläthers mit Acetylchlorid gewonnene *(a-)m-Mononitro-o-acetylmethylamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-COOC_2H_{5[1]}, -N(CH_3)COCH_{3[2]}, -NO_{2[5]})$, welcher in fast farblosen, massiven, säulen- oder tafelförmigen, bei 66° schmelzenden, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser und Alkohol leichter löslichen Krystallen erhalten wird, ein salzsaures Salz und ein in schön hellrothen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz bildet, wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130 bis 140° unter Abspaltung der Acetylgruppe in den Nitromethylamidoester, durch wässeriges Ammoniak unter Abspaltung der Acetylgruppe in nitroäthylamidobenzoësaures Ammonium übergeführt. Die Versuche zeigen, dafs die directe Bildung von Nitrooxybenzamiden durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrooxybenzoësäure-Aethyläther von fünf untersuchten Estern nur bei dem (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure-Aethyläther stattfindet. Auf die Carbonäthyle der anderen Ester hat alkoholisches Ammoniak keinen Einflufs; das wässerige dagegen wirkt bei einer

[1]) *JB. f. 1890, 1048.*

Temperatur von 150° verseifend, während bei höheren Temperaturen meist tiefere Zersetzungen veranlafst werden. Für den Eintritt von Amid an Stelle des Aethoxyls im Kerne oder Carbonäthyl durch Behandlung der Nitrooxybenzoësäure-Diäthylester mit alkoholischem Ammoniak oder Methylamin ist die Stellung des Nitryls, sowie die Höhe der Temperatur von entscheidendem Einflufs. Steht das Nitryl zum Carbonäthyl in m-Stellung, so wird die Bildung von Säureamid verhindert, aber die eines Esters einer Nitroamidobenzoësäure begünstigt. Stehen zwei Nitryle zum Carbonäthyl in m-Stellung, so tritt dieser Einflufs ganz besonders hervor. Die p-Stellung des Nitryls zum Carbonäthyl beschützt das Oxäthyl des Kernes vor Austausch, während dasjenige des Conbonäthyls durch Amid ersetzt wird. Den Einflufs der Temperatur anlangend findet z. B. bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den p-Nitro-m-oxybenzoësäure-Diäthyläther bei 150° noch keine, dagegen bei 180° Amidbildung statt. Bei dem (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure-Diäthyläther wird bei 125° das Aethoxyl am Kerne, bei 170 bis 180° auch dasjenige des Carboxyls durch Methylamid ersetzt. Wässeriges Ammoniak wirkt bei allen untersuchten Nitrodiäthylestern auf das Aethoxyl des Carboxyls verseifend, auf das des Kernes amidirend. Eine Ausnahme bildet der (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäure-Diäthyläther, bei welchem beide Aethoxyle durch Ammonium ersetzt werden. Methylamin wirkt stets leichter als Ammoniak darauf ein. Ist das Aethoxyl am Kerne gegen Amid ausgetauscht, so wird auch das des Carboxäthyls leichter durch Amid ersetzt. In die Amidogruppe eingeführte Säurereste, z. B. Acetyl, bewirken im Allgemeinen keine leichtere Ersetzbarkeit des Aethoxyls gegen Amid. In zwei Fällen wird das Acetyl durch Ammoniak aus dem Amid wieder herausgenommen. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf den (a-)m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäure-Diäthyläther wird unter Wasserabspaltung und Ringschliefsung (a-)m-Nitroanhydro-o-acetylamidobenzamid [(a-)m-Nitro-β-methyl-δ-oxychinazolin] gebildet.

W. Knebel[1]) berichtete über *Nitroderivate des Salols*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 43, 378.

und beschrieb zuerst das noch unbekannte *Acetylsalol*, $C_6H_4(OCOCH_3)COOC_6H_5$, welches, durch Erhitzen von trockenem Salol mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid und Eingiefsen des Reactionsproductes in absoluten Alkohol gewonnen, sternförmige, bei 97° schmelzende Krystalle bildet. *α-Mononitrosalol*, *(α-)m-Mononitrosalicylsaures Phenyl*, $C_6H_3(NO_{2[5]}, OH_{[2]}, COO_{[1]}C_6H_5)$, entsteht beim Behandeln von Salol in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,525 unter Kühlung. Auf synthetischem Wege wird es durch Ueberführung der Salicylsäure in Nitrosalicylsäure nach den Angaben von Hübner[1]) und Erhitzen der letzteren nach dem Verfahren von Nencki und Rasinsky[2]) mit Phenol und Phosphoroxychlorid auf 120 bis 130° gewonnen. Es bildet schwere, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter lösliche, bei 150 bis 151° schmelzende Nadeln, wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das *α-Mononitroacetylsalol*, $C_6H_3(NO_2, OCOCH_3, COOC_6H_5)$, übergeführt, welches in feinen, weifsen, bei 118° schmelzenden Nadeln krystallisirt und zerfällt beim Verseifen mit Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure in die von Hübner (l. c.) beschriebene (α-)m-Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkte 222° neben Phenol. Aus dem oben beschriebenen Acetylsalol erhält man beim Nitriren nicht α-Mononitroacetylsalol, sondern α-Mononitrosalol. — *β-Mononitrosalol*, durch Behandeln der β-Nitrosalicylsäure ($COOH:OH:NO_2 = 1:2:3$) mit Phenol und Phosphoroxychlorid dargestellt, bildet prismatische, bei 101° schmelzende Krystalle. Es wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des Productes nach dem Erkalten mit einem Gemische von Aether und Petroläther in das bei 95° schmelzende *β-Nitroacetylsalol* übergeführt. — *Dinitrosalol*, *dinitrosalicylsaures Phenyl*, $C_6H_2(NO_2)_2OHCOOC_6H_5$, wird einmal durch Erwärmen von Salol in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 auf dem Wasserbade, ferner durch Eintragen von Salol in erhitzte Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 und endlich auch durch Behandeln von Acetylsalol in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,525 bei ge-

---

[1]) *JB. f. 1877, 749; f.* 1879, 681. — [2]) JB. f. 1882, 666, 669; f. 1885, 1226.

wöhnlicher Temperatur gewonnen. Es krystallisirt in schweren, bei 183° schmelzenden, in Alkohol schwer, in Benzol und Chloroform leichter, in Eisessig sehr leicht löslichen Nadeln. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verwandelt es sich in die, feine, weifse, bei 118° schmelzende Nadeln bildende *Acetylverbindung*, $C_6H_5(NO_2)_2(OCOCH_3)COOC_6H_5$. Beim Verseifen mit Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure liefert es die bei 173° schmelzende Dinitrosalicylsäure und Phenol. Beim Eintragen von Salol in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,525 erhält man zwei *Trinitrosalole*, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)COOC_6H_4(NO_2)$, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig, worin die o-Verbindung viel leichter löslich ist wie die p-Verbindung, leicht trennen lassen. Das so erhaltene *dinitrosalicylsaure o-Nitrophenyl* bildet silberglänzende, bei 100° schmelzende, krystallinische Blättchen und wird durch Kochen mit Natronlauge zu o-Nitrophenol und Dinitrosalicylsäure verseift. Das isomere *dinitrosalicylsaure p-Nitrophenyl* krystallisirt in gelblichweifsen, bei 176° schmelzenden Nadeln, entsteht auch beim Eintragen von Acetylsalol in Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,525 und wird beim Kochen mit Natronlauge zu p-Nitrophenol und Dinitrosalicylsäure verseift. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es ein bei 156° schmelzendes *Trinitroacetylsalol*, *dinitroacetylsalicylsaures p-Nitrophenyl*, $C_6H_2(NO_2)_2(OCOCH_3)COOC_6H_4(NO_2)$. Die Versuche zeigen, dafs bei der Nitrirung des Salols der Eingriff der Salpetersäure sich auf Wasserstoffatome des Oxybenzoyls beschränkt, wobei die Phenylester der (α-)m-Nitro- und Dinitrosalicylsäure entstehen. Sind aber zwei Wasserstoffatome des Oxybenzoyls ersetzt, dann wird ein drittes, und zwar das o-, resp. p-Wasserstoffatom aus dem Phenyl genommen, so dafs der o-, resp. p-Nitrophenyläther der Dinitrosalicylsäure entstehen.

H. Causse[1]) berichtete über die *Darstellung von Wismuthsalicylat*. Zu dem Ende löst man 100 g Wismuthsubnitrat in concentrirter Salzsäure, vermischt die Lösung mit 1 Liter bei

---

[1]) Compt. rend. 112, 1220.

gewöhnlicher Temperatur gesättigter Chlorammoniumlösung, neutralisirt die überschüssige Säure mit einer Lösung von Ammoniak in gesättigter Chlorammoniumlösung und giebt hierzu ein Gemisch von 120 g salicylsaurem Natrium und 500 g gesättigter Chlorammoniumlösung. Nach kurzer Zeit fällt das gebildete Wismuthsalicylat nieder, es wird ausgewaschen, bis es keine Chlorreaction mehr zeigt, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das so erhaltene *Wismuthsalicylat* ist nach der Formel $[C_6H_4(OH)COO]_3Bi.4H_2O$ zusammengesetzt, krystallisirt in farblosen, mikroskopischen, 4 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen, ist unlöslich in Wasser, wird beim Erhitzen mit diesem, ebenso durch Alkohol, Säuren und Alkalien, sowie auch beim Erhitzen für sich zersetzt.

Chr. Göttig[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Bildung zusammengesetzter Ester der Chlorhydrine*, *sowie über einige bisher nicht bekannte Ester des Dichlorhydrins.* Er erhielt den *Salicylsäure-Dichlorhydrinäther*, $C_6H_4(-OH, -COOC_3H_5Cl_2)$, durch neunstündiges Behandeln einer heifsgesättigten Lösung von Salicylsäure in Glycerin mit Salzsäuregas unter gleichzeitiger Erhitzung im Kochsalzbade. Derselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, weifse, säulenförmige, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Wasser aber kaum lösliche Krystalle vom spec. Gewichte 1,331, welche bei circa 44° zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen und schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Verreiben fettartige Beschaffenheit annehmen. Bei der Verseifung mit Aetzkali oder Aetznatron giebt der Salicylsäure-Dichlorhydrinäther Salicylsäure und Epichlorhydrin, wonach es ausgeschlossen ist, dafs statt dieses Esters der isomere Monochlorbenzoësäureester eines Monochlorhydrins hier vorliegen könnte. Betreffs der Entstehung des Salicylsäure-Dichlorhydrinäthers erscheint es wahrscheinlich, dafs derselbe sich aus α-Dichlorhydrin, welches bei der hier angewandten Temperatur zum grofsen Theil entsteht, durch Einwirkung auf Salicylsäurechlorid oder Salicylsäure gebildet hat. — Der *m-Oxy-*

---

[1]) Ber. 1891, 508, 2741, 3845.

benzoësäure-β-Dichlorhydrinäther, $C_6H_4(-OH, -COOC_3H_5Cl_2)$, wurde von Ihm durch fünfstündiges Behandeln einer Lösung von 30 g m-Oxybenzoësäure in 300 g Glycerin mit Salzsäuregas bei 86° dargestellt. Derselbe krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen Nadeln, aus Benzol in sternförmigen Aggregaten, aus Alkohol in meist plattenförmigen Gebilden, schmilzt bei etwa 90° und zerfällt bei der Verseifung mit Alkalien bei etwa 100° in Epichlorhydrin und m-Oxybenzoësäure. Hiernach ist der Körper wirklich ein Dichlorhydrinester der m-Oxybenzoësäure und kein m-Chlorbenzoësäureester eines Monochlorhydrins, weil im letzteren Falle sich bei der Verseifung weder m-Oxybenzoësäure noch Epichlorhydrin, welches nur aus Dichlorhydrinen bei der Gegenwart von Alkalien entsteht, hätten bilden können. Dafs hier die β-Verbindung vorliegt, geht offenbar daraus hervor, dafs die Verbindung sich hauptsächlich bei Temperaturen unter 100° bildet, wie ja auch das β-Dichlorhydrin, durch dessen Einwirkung auf m-Oxybenzoësäure oder deren Chlorid sich die Entstehung des Esters wahrscheinlich erklärt, sich hauptsächlich bei einer Temperatur unter 100° aus Glycerin und Salzsäure bildet, während bei höheren Temperaturen fast nur α-Dichlorhydrin erhalten wird. Neben dem m-Oxybenzoësäure-β-Dichlorhydrinäther entsteht, und zwar wenn die Behandlung der concentrirten Lösung von m-Oxybenzoësäure in Glycerin mit Salzsäuregas bei relativ niedriger Temperatur (bei 65°) oder auch bei höherer Temperatur (bei 120 bis 140°) vorgenommen wird, eine isomere Verbindung, welche wohl als *m-Oxybenzoësäure-iso-β-Dichlorhydrinäther*, $C_6H_4(-OH, -COOC_3H_5Cl_2)$, bezeichnet werden kann. Dieser m-Oxybenzoësäure-iso-β-Dichlorhydrinäther entsteht ebenso wie die isomere Verbindung, wahrscheinlich durch Einwirkung von β-Dichlorhydrin auf m-Oxybenzoësäure oder deren Chlorid, er ist eine fettartige, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Wasser kaum lösliche Verbindung, welche zwischen 76 und 79° schmilzt und aus Alkohol wie Aether in warzenförmigen Aggregaten, zuweilen auch in nadelförmigen Gebilden krystallisirt. Durch Verseifen mit Alkalien wird er in m-Oxybenzoësäure und Epichlorhydrin, unter theilweiser Zersetzung

der ersteren, gespalten und durch Kochen mit Wasser unter vorheriger Lösung in den nicht fettartigen, isomeren β-Dichlorhydrinäther übergeführt. Die beiden isomeren Ester sind nach einer Untersuchung von Neesen optisch inactiv, sie besitzen beide wahrscheinlich die *Constitutionsformel* $C_6H_4(-OH, -COOCH_2-CHCl-CH_2Cl)$.

P. Biginelli[1]) stellte *Saligeninoxyessigsäure*, $C_6H_4(-OCH_2COOH, -CH_2OH) = C_9H_{10}O_4$, dar durch Erhitzen von Saligenin (31 g) mit Monochloressigsäure (23,5 g) und Aetznatron (92 g) auf 108 bis 110°. Die so erhaltene Saligeninoxyessigsäure bildet weiſse, glänzende, bei 120° schmelzende Tafeln. Die Lösungen des Natrium- oder Kaliumsalzes geben mit Bleiacetat, Chlorcalcium und Silbernitrat Niederschläge, fällen aber Chlorbaryumlösung nicht. Das *Silbersalz* derselben, $C_9H_9O_4Ag . 2H_2O$, enthält 2 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen dieses letzteren mit Jodmethyl in ätherischer Lösung wird eine *Verbindung* von der Formel $C_{19}H_{20}O_7$ erhalten, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Beim Erhitzen der Saligeninoxyessigsäure im trockenen Luftstrom auf 100 bis 108° verliert sie 1 Mol. Wasser und geht dabei in eine bei 140° schmelzende *Verbindung* von der Formel $C_9H_8O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_6$ über, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

N. Uspensky[2]) berichtete über die Darstellung von *Azoxybenzoësäuren*. Er erhielt das *Kaliumsalz der o-Azoxybenzoësäure* durch Erwärmen von o-Nitrobenzoësäure (10 g) mit Kaliumhydroxyd (10 g) und absolutem Alkohol (10 g). Zur Reinigung wurde dasselbe in das in Wasser lösliche *Baryumsalz* übergeführt. Die freie *o-Azoxybenzoësäure*, $(COOH-C_6H_4-N)_2O$, bildet glänzende, durchsichtige Prismen oder Täfelchen, welche nach Messungen von Armaschewsky dem asymmetrischen Krystallsystem angehören. Sie ist in heiſsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, beginnt gegen 200° sich zu zersetzen und schmilzt bei 250° unter völliger Zersetzung. Ihr *Methylester* krystallisirt in langen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 115° schmelzenden Prismen. — Die analog dar-

[1]) Gazz. chim. ital. 21a, 257. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 666.

gestellte *m-Azoxybenzoësäure* krystallisirt aus siedender Essigsäure in kleinen, bei 320° unter Zersetzung schmelzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Prismen. Durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzoësäuren mit Natriumäthylat werden die beiden Azoxybenzoësäuren in besserer Ausbeute erhalten. — *p-Azoxybenzoësäure* wurde nicht durch Reduction der p-Nitrobenzoësäure mit Kaliumäthylat erhalten, auch Natriummethylat reducirte die p-Nitrobenzoësäure direct zu p-Azobenzoësäure. — Durch *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Azo- und Azoxybenzoësäure* erhielt Derselbe[1]) folgende Chloride: *p-Azobenzoësäurechlorid*; dieses bildet rothe, bei 144,5 bis 145° schmelzende, in Ligroïn und Benzol leicht, in Aether schwer lösliche Nädelchen. Der *Aethylester*, durch Kochen des Chlorides mit Alkohol dargestellt, schmilzt bei 114,5° und nicht, wie Fittica[2]) angiebt, bei 88°. Das *m-Azobenzoësäurechlorid* schmilzt bei 97°. *o-Azobenzoësäurechlorid* wurde nur als schmieriges, nicht zu reinigendes Product erhalten. Das *m-Azoxybenzoësäurechlorid* krystallisirt in Nadeln, welche bei 120 bis 121,5° schmelzen und in Benzol leicht löslich sind. Der daraus dargestellte *Diäthylester* schmilzt bei 76 bis 78°. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Azoxybenzoësäure in Benzollösung wurde eine in gelblichen Nadeln krystallisirende, bei 210° schmelzende *Verbindung* erhalten, welcher nach der Analyse wahrscheinlich die Formel $(COClC_6H_4N)_2O$ zukommt.

P. Fritsch[3]) berichtete über die *Darstellung von Dichlorhydrinestern aromatischer Säuren*, welche in folgender Weise geschieht: Benzoësäure, Salicylsäure, p-Kresotinsäure oder Anissäure wird mit dem gleichen bis doppelten Gewicht Glycerin durchtränkt und in diesen Brei bei Wasserbadtemperatur trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, so lange noch Absorption desselben stattfindet. Es bilden sich zwei Schichten, eine ölige und eine wässerige. Die ölige Schicht wird zur Entfernung von Glycerin und etwaiger Chlorhydrine einige Male mit heifsem Wasser durchgeschüttelt und schliefslich mit schwacher Sodalösung ge-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 666. — [2]) JB. f. 1875, 702. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 775.

waschen. Das so erhaltene Rohproduct stellt den Dichlorhydrinester der entsprechenden Säure vor. Der eine derselben: *Benzodichlorhydrin*, $C_6H_5COOCH(CH_2Cl)_2$, destillirt unter 150 mm Druck bei 230 bis 235°, hat bei 15° das spec. Gewicht 1,28 und bildet ein dickes, nicht krystallisirendes Oel. Möglicherweise ist es mit dem von Truchot[1]) durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Epichlorhydrin erhaltenen Benzodichlorhydrin identisch. Der Dichlorhydrinester der Salicylsäure, p-Kresotinsäure resp. Anissäure, das *Salicyldichlorhydrin*, $C_6H_4(OH)COOCH(CH_2Cl)_2$, das *p-Kresotindichlorhydrin*, $(CH_3)C_6H_3(OH)COOCH(CH_2Cl)_2$, resp. das *Anisdichlorhydrin*, $(CH_3O)C_6H_4COOCH(CH_2Cl)_2$, welcher Körper ebenso wie das Benzodichlorhydrin in Wasser unlöslich sind, erstarren beim Abkühlen krystallinisch und werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wovon sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich sind, gereinigt. Das *Salicyldichlorhydrin* krystallisirt in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln, das *p-Kresotindichlorhydrin* bildet feine, bei 45,5° schmelzende Nadeln und das *Anisdichlorhydrin* glänzende, bei 81° schmelzende Schuppen. — Derselbe[2]) berichtete ferner auch über die *Darstellung von Triglyceriden aromatischer Säuren*. Er erhielt dieselben durch Erhitzen der oben beschriebenen Dichlorhydrinester (1 Mol.) mit etwas mehr als 2 Mol. der Natrium- oder Kaliumsalze der entsprechenden Säuren auf 180 bis 200°. Aus dem Reactionsproduct wird entweder das gebildete Chlormetall mit Wasser ausgelaugt, wobei das neue Triglycerid als dickes Oel zurückbleibt, oder das Reactionsproduct wird mit Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff extrahirt und das nach dem Abdestilliren oder Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Triglycerid aus Aether oder Methylalkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden folgende Triglyceride dargestellt: Das *Tribenzoïn*, $CH_2(OCOC_6H_5)CH(OCOC_6H_5)CH_2(OCOC_6H_5)$, in Form concentrisch gruppirter, seideglänzender, bei 70,5° schmelzender Nadeln; das *Trisalicylin*, $CH_2[OCOC_6H_4(OH)]CH[OCOC_6H_4(OH)]CH_2[OCOC_6H_4(OH)]$, ein Körper in glänzenden, bei 79° schmelzen-

---

[1]) JB. f. 1865, 503. — [2]) Ber. 1891, 779.

den Nadeln; das *Tri-p-kresotin*, $CH_2[OCOC_6H_3(CH_3)(OH)]CH$ $[OCOC_6H_3(CH_3, OH)]CH_2[OCOC_6H_3(CH_3, OH)]$, wird nur als undeutlich krystallinische, krümelige Masse erhalten; das *Trianisin*, $CH_2(OCOC_6H_4OCH_3)CH(OCOC_6H_4OCH_3)CH_2(OCOC_6H_4OCH_3)$, bildet bei 103,5° schmelzende Nadeln; das *Disalicylbenzoïn*, $CH_2[OCOC_6H_4(OH)]CH(OCOC_6H_5)CH_2[OCOC_6H_4(OH)]$, krystallisirt in Nadeln, welche bei 95° schmelzen; endlich das *Dibenzosalicylin*, $CH_2(OCOC_6H_5)CH[OCOC_6H_4(OH)]CH_2(OCOC_6H_5)$, bleibt ölig und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Obige Triglyceride der aromatischen Säuren sind, ebenso wie die natürlichen Fette, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

H. Frey und M. Horowitz [1]) berichteten über eine *neue Bildungsweise aromatischer Carbonsäuren.* Sie fanden, dafs nach Erhitzen von Eisessig und *Toluol* mit Chlorzink und Phosphoroxychlorid neben *Methyltolylketon* auch *p-Toluylsäure* in nicht unbeträchtlicher Menge sich vorfindet. Der Procefs verläuft wahrscheinlich derart, dafs unter der Einwirkung des Chlorzinks und des Phosphoroxychlorids sich in erster Phase aus Essigsäure und Toluol Tolylmethylketon bildet. Durch weitere Einwirkung des Phosphoroxychlorids entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl eine Verbindung des Tolylmethylketons mit dem Phosphoroxychlorid, welche dann in Berührung mit Wasser in Toluylsäure, phosphorige Säure und Salzsäure zerfällt. Der Eisessig (2 Thle.) wird zu dem Ende mit dem Toluol (1 Thl.) und Chlorzink (2 Thln.) am Rückflufskühler unter häufigem Umschütteln so lange im Paraffinbade bei 105 bis 110° gekocht, bis das Chlorzink in Lösung gegangen ist und sich zwei Schichten gebildet haben. Dann wird durch den Kühler vorsichtig in kleinen Portionen Phosphoroxychlorid (1 Thl.) eingetragen und bei 115 bis 120° so lange weiter gekocht, bis die Flüssigkeit tief grünlich schwarze Färbung angenommen hat und nur noch kleine Bläschen von Chlorwasserstoff auftreten. Nach dem Erkalten wird das Reactions-

[1]) J. pr. Chem. [2] 43, 113.

product in Wasser gegossen, das hierdurch abgeschiedene Harz von der wässerigen Lösung getrennt und mit fünfprocentiger Natronlauge ausgekocht. Aus der alkalischen Lösung wird die p-Toluylsäure durch concentrirte Salzsäure als weifses Pulver ausgefällt. Will man neben der Säure mehr Tolylmethylketon gewinnen, so mufs das Erhitzen der Flüssigkeit etwas früher, gleich nach dem Dunkelgrünwerden derselben und bei noch lebhafter Chlorwasserstoffentwickelung, unterbrochen, sowie das Keton mit Wasserdämpfen überdestillirt werden. Das Destillat wird alkalisch gemacht, mit Aether extrahirt und das Keton durch fractionirte Destillation des Aetherrückstandes neben unverändertem Toluol, als ein bei 216° bis 217° constant siedendes Oel gewonnen. Wird statt der Essigsäure Propionsäure verwendet, so erhält man neben *p-Toluylsäure Aethyltolylketon*. — Bei der Einwirkung von Chlorzink (150 Thln.) und Phosphoroxychlorid (100 Thln.) auf Essigsäure (100 Thln.) und *m-Xylol* (75 Thln.) wurde bei 122° schmelzende *o,p-Xylylsäure*, ($COOH:CH_3:CH_3 = 1:2:4$) und *o,p-Dimethylacetophenon*, ($COCH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4$) vom Siedepunkte 224 bis 225° gewonnen, welches letztere mit dem von Ad. Claus[1]) durch Erhitzen von m-Xylol mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhaltenen Keton identisch ist. In analoger Weise wurde aus p-Xylol die von Jakobsen[2]) beschriebene, bei 132° schmelzende *Xylylsäure*, ($COOH:CH_3:CH_3 = 1:2:5$), und aus dem o-Xylol die bei 163° schmelzende *Xylylsäure*, ($COOH:CH_3:CH_3 = 1:3:4$), erhalten. Aus dem käuflichen, nicht in die Isomeren getrennten Xylol wurde einmal eine bei 118° schmelzende und später auch eine bei 97° schmelzende Säure gewonnen, welche letztere die *o-Xylylsäure*, ($COOH:CH_3:CH_3 = 1:2:6$), zu sein scheint. Die Einwirkung von Chlorzink und Phosphoroxychlorid auf m-Xylol und Buttersäure ergab *o,p-Xylylsäure* und bei 240 bis 250° siedendes *Xylylpropylketon*, $C_8H_9COCH_2CH_2CH_3$. Aus Benzol konnte in analoger Weise weder Acetophenon noch Benzoësäure gewonnen werden. Bei Anwendung von Cymol wurde die von E. Paternó und P. Spica[3]) beschriebene *Cymol-*

---

[1]) JB. f. 1886, 1647 f. — [2]) JB. f. 1881, 804 f. — [3]) JB. f. 1879, 725.

carbonsäure vom Schmelzpunkte 62°, $C_6H_3CH_3C_3H_7COOH$, erhalten. Beim Erhitzen von m-Xylol mit Acetylchlorid und Chlorzink, ohne Phosphoroxychlorid, bildete sich ziemlich viel Dimethylacetophenon, aber nur sehr wenig Säure. In gleicher Weise verlief der Procefs bei Anwendung von Propionylchlorid.

Ad. Claus und Nils Davidsen[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Nitrirung der o-Monochlor-p-toluylsäure.* Wie schon früher von Ihnen[2]) mitgetheilt, entstehen bei der Nitrirung der o-Chlor-p-toluylsäure stets zwei Mononitrosäuren, von denen die in vorwiegender Menge sich bildende als *o-Monochlor-a,m-nitro-p-toluylsäure* bezeichnet wurde. Die Obigen haben jetzt für diese Structurformel der Säure den Nachweis in der Weise erbracht, dafs sie dieselbe Säure einmal synthetisch aus dem entsprechenden (2)-Chlor-(5)-nitro-p-toluidin darstellten, und ferner dadurch, dafs sie durch Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor die bei 187° schmelzende (5,2)-Dichlor-p-toluylsäure erhielten. Von Derivaten dieser *(2)-Monochlor-(5)-nitro-p-toluylsäure* wurde noch das *Magnesiumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2Cl(NO_2)COO]_2Mg . 8 H_2O$, dargestellt. Dasselbe krystallisirt in grofsen, sechsseitigen, in heifsem Wasser leicht löslichen Tafeln, welche nach Messungen von Beckenkamp dem asymmetrischen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}6795:1:2{,}1540$, die Winkel $\alpha = 68^\circ 53'$, $\beta = 81^\circ 26'$, $\gamma = 90^\circ 45'$. Gemessene Winkel sind $(110):(1\bar{1}0) = 71^\circ 31'$; $(110):(001) = 109^\circ 42'$; $(1\bar{1}0):(001) = 85^\circ 16'$; $(101):(011) = 83^\circ 31'$; $(110):(011) = 60^\circ 20'$; $(011):(1\bar{1}0) = 56^\circ 45'$; $(001):(114) = 52^\circ 47'$. Die Krystalle sind nach (001) tafelförmig; die Flächen (110), $(1\bar{1}0)$ und (011) bilden scheinbar ein hexagonales Prisma, die Fläche (114) tritt nur untergeordnet auf. Die Auslöschung auf (001) geht parallel der Kante $(001):(1\bar{1}0)$. Eigenthümlich ist die den äufseren Umrissen folgende Verwitterung der Krystalle, welche Erscheinung an den lamellaren Aufbau des octaëdrischen Alauns erinnert. Der *Aethylester*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOOC_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die äthylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, bildet bei 60° (uncorr.) schmelzende, grofse,

[1]) Ann. Chem. 265, 341. — [2]) JB. f. 1889, 1717 ff.

farblose Tafeln oder zu rosettenartigen Gruppen sich zusammenlagernde, flache Nadeln. Bei der Darstellung des *(2)-Monochlor-(5)-nitro-p-toluidins* beobachteten Dieselben, dafs die Nitrirung des o-Chlor-p-toluidins je nach Belieben in die Ortho- oder in die Metastellung zum Amidrest zu dirigiren ist. Sie fanden nämlich, dafs, wenn man das trockene, krystallisirte Nitrat des Chlortoluidins in reines Schwefelsäurehydrat einträgt und die Temperatur dabei auf 12 bis 15° unter Null hält, man nur das o-Monochlor-a, m-nitro-p-toluidin erhält. Unter diesen Umständen ist die Nitrirung durchaus in der Parastellung zum Chlor erfolgt. Wendet man dagegen ein Gemisch von reinem Schwefelsäurehydrat mit 20 Proc. Wasser an und kühlt nur bis auf etwa 0°, so entsteht keine Spur des m-Nitroproductes, sondern es wird nur o-Chlor-o-nitro-p-toluidin gebildet. *(2)-Monochlor-(6)-nitro-p-toluidin*, $(CH_{3[4]})C_6H_2(NO_{2[6]})Cl_{[2]}NH_{2[1]}$, durch Eintragen der Acetylverbindung des o-Chlor-p-toluidins in Salpetersäure und Abspalten der Acetylgruppe mittelst Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in schweren, orangegelben, bei 70,5° schmelzenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen, in heifsem Wasser etwas löslichen Blättern. Dessen *Acetylverbindung*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClNHCOCH_3$, bildet fast farblose, gelbliche, bei 196° (uncorr.) schmelzende Nadeln und Säulen. Das *(2)-Monochlor-(5)-nitro-p-toluidin*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[5]}Cl_{[2]}NH_{2[1]}$, wird in prachtvollen, orangerothen, bei 129,5° (uncorr.) schmelzenden, in kochendem Wasser und verdünnten Säuren wenig, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslichen Blättern erhalten. Dessen *Acetylverbindung*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClNHCOCH_3$, durch Kochen des Nitrochlortoluidins mit Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen desselben mit Eisessig im geschlossenen Rohre auf 240° erhalten, bildet kleine, fast farblose, flache, bei 143° (uncorr.) schmelzende Nadeln. Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt hier nicht durch Kochen mit Schwefelsäure, sondern erst beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150°. Das so erhaltene *salzsaure Salz des Monochlornitrotoluidins* krystallisirt in dünnen, prächtigen, centimeterbreiten, farblosen Tafeln und wird erst beim Kochen mit Wasser zersetzt. Das aus dem (5)-Nitro-

(2)-chlor-p-toluidin leicht zu erhaltende *(2)-Monochlor-(5)-nitro-p-tolunitril*, $(CH_{3[4]})C_6H_2(NO_{2[5]})Cl_{[2]}CN_{[1]}$, bildet aus Alkohol oder Aether krystallisirt lange, fast farblose, bei 93° (uncorr.) schmelzende Nadeln und wird durch Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge oder auch mit Schwefelsäure leicht zu der in prachtvollen, lichtbrechenden Prismen krystallisirenden, bei 180 bis 181,5° (uncorr.) schmelzenden *o-Monochlor-a,m-nitro-p-toluylsäure* verseift. Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitrosäure leicht zu der *o-Monochlor-a,m-amido-p-toluylsäure*, $CH_{3[4]}C_6H_2(NH_2)_{[5]}Cl_{[2]}COOH_{[1]}$, reducirt. Das *Zinnchlorürdoppelsalz der Amidosäure* bildet grofse, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das *Hydrochlorat der Amidosäure* feine, farblose, meist zu concentrischen Gruppen aggregirte, gegen 245° unter Zersetzung und Schwärzung schmelzende Nadeln. Die *(2)-Monochlor-(5)-amido-p-toluylsäure* selbst krystallisirt in farblosen, zu Büscheln angeordneten, bei 220° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser schwer, in Aether fast gar nicht, in Alkohol leichter löslichen Nadeln. Sie wird leicht in die *o-a,m-Dichlor-p-toluylsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2Cl_{[5]}Cl_{[2]}COOH_{[1]}$, übergeführt, welche farblose, breite, zu Büscheln gruppirte, bei 187° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet. Deren *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2Cl_2COOH]_2Ba \,.\, 4\,H_2O$, wird in kleinen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten. *o-Monochlor-a,m-brom-p-toluylsäure*, $CH_{3[4]}C_6H_2Br_{[5]}Cl_{[2]}COOH_{[1]}$, durch Zersetzen der Diazoverbindung mit Kupferbromür dargestellt, krystallisirt in breiten, farblosen, perlmutterglänzenden, bei 192 bis 193° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser fast nicht, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Deren *Baryumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2BrClCOO]_2Ba\}_2 \,.\, 3\,H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, farblose Nadeln. Für die Bildung der *o-Monochlor-m-nitro-p-toluylsäure* scheint das Einhalten einer niederen Temperatur bei der Nitrirung und die Anwendung einer etwas verdünnten Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,45 bis 1,48 nothwendig zu sein. Die Trennung dieser *(3)-Nitro-(2)-chlor-p-toluylsäure* von der isomeren (5)-Nitro-(2)-chlor-p-toluylsäure gelingt am besten vermittelst der Magnesiumsalze. Das *Magnesiumsalz* der (3)-Nitro-(2)-chlor-p-toluylsäure, $\{[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOO]_2Mg\}_2 \,.\, 7\,H_2O$, ist leichter

löslich wie das mit 8 Mol. Wasser krystallisirende Salz der isomeren Säure, es bildet farblose, meist sternförmig gruppirte, flache, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die *(2)-Monochlor-(3)-nitro-p-toluylsäure* ist ebenfalls in Wasser leichter löslich, als die bei 181° schmelzende (5)-Nitro-(2)-chlor-p-toluylsäure; sie krystallisirt in schönen, farblosen, bei 192° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Petroläther nicht löslichen Nadeln. Beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure geben die beiden hier beschriebenen Mononitrosäuren die in kleinen, farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirende, bei 233° (uncorr.) schmelzende *o-Monochlor-m-a,m-dinitro-p-toluylsäure*, welche schon früher (l. c.) beschrieben ist. Deren *Baryumsalz*, $[(CH_3)_{[4]}C_6H(NO_2)_{[5]}(NO_2)_{[3]}Cl_{[2]}COO_{[1]}]_2Ba . H_2O$, ist von Beckenkamp krystallographisch untersucht. Die Krystalle haben das Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}8524:1:0{,}4623$, die Axenwinkel sind $\alpha = 57^{0}\,13'$, $\beta = 149^{0}$, $\gamma = 141^{0}\,22'$. Gemessene Winkel: (110):(110) = 83° 10′, (110):(001) = 54° 10′, (1$\bar{1}$0):(001) = 43° 30′, (001):(111) = 22° 15′, (110):(010) = 28° 30′, (001):($\bar{1}\bar{1}$1) = 72° 30′. Die etwas gelblichen Krystalle sind nach (110) und (1$\bar{1}$0) säulenförmig; die Säule wird regelmäfsig von (001) abgeschnitten, während die Flächen (111) und ($\bar{1}\bar{1}$1) nur untergeordnet auftreten. Aus einer anderen Lösung erhaltene Krystalle waren nach der Kante (111):(1$\bar{1}$0) verlängert, ihre Flächen (111) durch abwechselnde Ausbildung mit (001) gestreift. Der *Aethylester*, $(CH_3)_{[4]}C_6H(NO_2)_{[5]}(NO_2)_{[3]}Cl_{[2]}COO_{[1]}C_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die äthylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, bildet schwach gelblich gefärbte, glänzende, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliche, bei 71° (uncorr.) schmelzende Blättchen.

Ad. Claus und Ph. Böcher [1]) berichteten über die *Nitrirung der m-Monochlor-p-toluylsäure.* Die als Ausgangsmaterial für ihre Versuche dienende m-Chlor-p-toluylsäure stellten Sie auf dem von Claus und Davidsen [2]) beschriebenen Wege aus m-Chlor-p-toluidin dar. Von den noch nicht beschriebenen Salzen dieser Säure wurde das *Kaliumsalz*, $[(CH_3)_{[4]}C_6H_3Cl_{[3]}COOK_{[1]}]_2$

[1]) Ann. Chem. 265, 351. — [2]) JB. f. 1889, 1717 ff.

$\cdot H_2O$, dargestellt und in schweren, grofsen, farblosen, glasglänzenden, in Wasser leicht löslichen Säulen erhalten. Bei der Nitrirung dieser m-Chlor-p-toluylsäure entstehen stets die drei Monoderivate neben einander, und zwar die *(3)-Monochlor-(6)-nitro-p-toluylsäure* stets in gröfster Menge, in geringerer Menge die (5)-Nitrosäure und in noch geringerer Menge die (2)-Nitrosäure. Wird nach beendeter Nitrirung das Reactionsproduct in Wasser gegossen, so scheidet sich daraus eine die drei Säuren enthaltende Krystallmasse aus. Wird diese Krystallmasse mit Wasser gekocht, so wird ein Oel abgeschieden, welches zum grofsen Theil aus der bei 159° schmelzenden (5)-Nitrosäure besteht. Aus der heifs abfiltrirten Lösung krystallisirt dann die bei 184 bis 185° schmelzende (6)-Nitrosäure aus und die Mutterlauge enthält die bei 211° schmelzende (2)-Nitrosäure. Die *m-Monochlor-a,o-nitro-p-toluylsäure [(3)-Monochlor-(6)-nitro-p-toluylsäure]*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[6]}Cl_{[3]}COOH_{[1]}$, wurde auch synthetisch aus dem entsprechenden Nitrochlortoluidin dargestellt. Das *m-Monochlor-a,o-nitro-p-toluidin*, $(CH_{3[4]})C_6H_2(NO_{2[6]})Cl_{[3]}NH_{2[1]}$, wurde aus dem m-Chlor-p-acettoluid durch Nitriren und Verseifen des gebildeten Nitrochloracettoluids in prachtvollen, goldgelben, glänzenden, leicht sublimirenden, bei 165° (uncorr.) schmelzenden, in heifsem Wasser wenig löslichen, aber mit Wasserdampf flüchtigen Blättchen erhalten. Seine *Acetylverbindung*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClNHCOCH_3$, wird am besten durch Lösen von m-Chlor-p-acettoluidin in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 gewonnen. Sie krystallisirt entweder in gelblichen, glänzenden Blättchen oder in kleinen Nadeln, schmilzt bei 113° (uncorr.) und ist in Alkohol leicht löslich. *m-Monochlor-a,o-nitro-p-tolunitril*, $(CH_{3[4]})C_6H_2(NO_{2[6]})Cl_{[3]}CN_{[1]}$, durch Umwandlung des (6)-Nitro-(3)-chlor-p-toluidins in die Diazoverbindung und Kochen derselben mit Kupfercyanür dargestellt, bildet schöne, grofse, in Alkohol leicht lösliche, ohne Zersetzung sublimirende, bei 157° (uncorr.) schmelzende Tafeln oder durchsichtige, platte Säulen. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf etwa 200° wird es zu der *(3)-Monochlor-(6)-nitro-p-toluylsäure* verseift, welche bei 184 bis 185° schmelzende, leicht sublimirende, farblose, starke

Nadeln bildet und in jeder Beziehung mit der beim Nitriren der m-Chlor-p-toluylsäure erhaltenen Säure übereinstimmt. Ihr *Baryumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOO]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, krystallisirt in grofsen, prachtvollen, durchsichtigen, farblosen, sechsseitigen Tafeln. Das *Calciumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOO]_2Ca$, bildet wasserfreie, farblose, seideglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOOK]_2 . H_2O$, wird in prachtvoll glänzenden, dünnen, über einander gelagerten Blättchen erhalten. Das *Kupfersalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOO]_2Cu$, stellt ein in Wasser unlösliches, wasserfreies Pulver von lebhafter blaugrüner Farbe vor. Die Reduction der Nitrosäure gelingt am besten, indem man 3 g derselben mit einem Brei aus 20 g Eisenpulver, 10 g Wasser und 1 g rauchender Salzsäure erhitzt, dann mit Soda kocht, vom braungrünen Niederschlag abfiltrirt und die gebildete Amidosäure aus dem Filtrat mit Salzsäure abscheidet. Die so erhaltene *m-Monochlor-a,o-amido-p-toluylsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NH_2)_{[6]}Cl_{[3]}COOH_{[1]}$, krystallisirt in farblosen, gegen 220° schmelzenden Nadeln und wird durch Umwandlung in die Diazoverbindung und Kochen derselben mit Kupferchlorür in die von Claus und Davidsen[1]) beschriebene, bei 187° (uncorr.) schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende, o-a,m-Dichlor-p-toluylsäure übergeführt. Die bei 159° schmelzende *m-Monochlor-a,m-nitro-p-toluylsäure, (3)-Monochlor-(5)-nitro-p-toluylsäure*, $(CH_{3[4]})C_6H_2(NO_{2[5]})Cl_{[3]}COOH_{[1]}$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOO]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kurzen, dicken oder platten Säulen. Das *Calciumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOO]_2Ca$, bildet rosettenförmig zusammengelagerte, farblose, wasserfreie Nadeln mit gelblich schillerndem Perlmutterglanz. Das *Ammoniumsalz* erscheint in feinen, weifsen, glänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen, beim Erhitzen in Krystallwasser schmelzenden Nadeln. Das *Kaliumsalz* wurde nur in undeutlichen, weifsen, krystallinischen, körnigen Aggregaten erhalten. Mittelst Ersatz der Nitro-

---

1) Siehe diesen JB., S. 1859.

gruppe durch Chlor geht die (5)-Nitro-(3)-chlor-p-toluylsäure in die aus Alkohol in Blättern krystallisirende, in platten, breiten Nadeln sublimirende, bei 188° schmelzende *(3-5)-Dichlor-p-toluylsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2Cl_{[5]}Cl_{[3]}COOH_{[1]}$, über, welche auch von Claus und Beysen[1]) auf anderem Wege erhalten wurde. Die bei der Nitrirung der m-Chlor-p-toluylsäure in geringster Menge entstehende *m-Monochlor-o-nitro-p-toluylsäure*, *(3)-Monochlor-(2)-nitro-p-toluylsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[2]}Cl_{[3]}COOH_{[1]}$, wird in schönen, farblosen, perlmutterglänzenden, in Wasser leicht löslichen, bei 211° (uncorr.) schmelzenden Blättern erhalten. Das *Baryumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOO]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, ist besonders charakteristisch, es bildet ganz regelmäſsige, rosettenartige Formen, welche aus weiſsen, undurchsichtigen, abgerundeten, kurzen Stäbchen zusammengesetzt sind, die horizontal als Radien um einen Mittelpunkt angeordnet sind. Das Ganze sieht aus wie aus Mehlteig gepreſste, kleine Nachbildungen der sogenannten Ammonshörner. Das *Calciumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)ClCOO]_2Ca$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, feinen, glasglänzenden, kein Krystallwasser enthaltenden Nadeln.

Ad. Claus und Jul. Herbabny[2]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Nitrirung und Bromirung der o-Monobrom-p-toluylsäure* und fanden die von Claus und Davidsen[3]) bei der Nitrirung der o-Chlor-p-toluylsäure gemachten Beobachtungen auch für die Bromverbindung vollkommen bestätigt. Die Nitrirung mit Salpetersäure allein liefert die beiden o-Brom-m-nitro-p-toluylsäuren und zwar die zum Brom paraständig nitrirte in überwiegender, die andere, die (2)-Brom-(3)-nitro-p-toluylsäure, in weitaus geringerer Ausbeute. Beide Monoderivate, deren Trennung am besten mittelst der Magnesiumsalze gelingt, geben beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure eine und dieselbe Di-m-dinitro-p-toluylsäure. Die so erhaltene *o-Monobrom-a, m-nitro-p-toluylsäure*, *(2)-Monobrom-(5)-nitro-p-toluylsäure*, krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, perlmutterglänzenden, farblosen, bei

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 1874. — [2]) Ann. Chem. 265, 364. — [3]) Siehe diesen JB., S. 1857 bis 1860.

203° (uncorr.) schmelzenden, zu feinen, weifsen Nadeln sublimirenden, mit Wasserdampf nicht flüchtigen, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser etwas, in heifsem Benzol ziemlich und in Aether sehr leicht löslichen Blättern oder massiven Tafeln. Ihr *Natriumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOONa]_2 . 9 H_2O$, bildet grofse, farblose, beim Aufbewahren verwitternde und undurchsichtig werdende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blätter. Das *Kaliumsalz*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOOK . H_2O$, wird in wasserhellen, festen, meist fächerförmig sich gruppirenden Nadeln erhalten. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOO]_2Ba . 5 H_2O$, krystallisirt in farblosen, platten, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOO]_2Ca . 5 H_2O$, bildet schöne, grofse, farblose, an der Luft verwitternde und undurchsichtig werdende massive Tafeln oder flache Prismen. Das *Magnesiumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOO]_2Mg\}_2 . 15 H_2O$, krystallisirt in dünnen, glänzenden, an der Luft nicht verwitternden, farblosen Tafeln. Das *Bleisalz* ist ein in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser schwer lösliches, farbloses Pulver. Das *Silbersalz* bildet in heifsem Wasser unter theilweiser Zersetzung lösliche, bräunlich gefärbte Nädelchen. Das *Chlorid*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOCl$, krystallisirt in farblosen, bei 60° (uncorr.) schmelzenden, in Chloroform leicht, in Benzol und Petroläther weniger löslichen Blättchen. Das *Amid*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCONH_2$, bildet farblose, bei 191° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol leicht, in Wasser weniger lösliche Nadeln. Der *Aethylester*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOOC_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die äthylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, erscheint in farblosen, glänzenden, bei 61° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Die hier beschriebene (2)-Brom-(5)-nitro-p-toluylsäure wurde auch noch aus dem entsprechenden Nitrobrom-p-toluidin dargestellt. Das durch Behandeln von o-Brom-p-toluidinnitrat mit Schwefelsäurehydrat bei 0° erhaltene *(2)-Brom-(5)-nitro-p-toluidin* krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in hellgelben, bei 121° schmelzenden Nadeln; es wird leicht in das *(2)-Brom-(5)-nitro-p-tolunitril* übergeführt, welches schwach gelblich gefärbte, bei 132° (uncorr.) schmelzende,

zu feinen, gelblichen Nadeln sublimirende, mit Wasserdampf nicht flüchtige, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in heifsem Wasser schwer, in kaltem Wasser nicht lösliche Nadeln bildet. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die (2)-Brom-(5)-nitro-p-toluylsäure in die entsprechende, in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 260 bis 261° (uncorr.) schmelzende Terephtalsäure übergeführt. Die *o-Monobrom-m-nitrotoluylsäure*, *(2)-Monobrom-(3)-nitrotoluylsäure*, krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in feinen, stark lichtbrechenden, farblosen, bei 214° schmelzenden Nadeln. Sie ist in Benzol etwas weniger schwer löslich als ihre a,m-Nitroisomere, sublimirt zu feinen, farblosen Nadeln und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Das *Magnesiumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOO]_2Mg\}_2 . 7H_2O$, welches in Wasser leichter löslich ist als das entsprechende Salz der (5)-Nitroisomeren, krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen, in Alkohol leicht löslichen Blättchen. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)BrCOO]_2Ba . 4H_2O$, bildet massive, rhombische, meist in einander gewachsene Tafeln. Die *o-Monobrom-a,o-nitro-p-toluylsäure*, das dritte mögliche Nitroderivat der o-Brom-p-toluylsäure, wurde synthetisch aus dem (6)-Nitro-(2)-brom-p-toluidin dargestellt, welches, aus dem o-Brom-p-acettoluid durch Nitriren und Entacetyliren auf dem schon von Wroblewsky[1]) beschriebenen Wege gewonnen, bei 64° schmilzt. Durch Diazotiren und Behandeln mit Kupfercyanür wird es in das schöne, einzeln farblose, in Masse citronengelbe, bei 130° schmelzende, Nadeln bildende *(2)-Monobrom-(6)-nitro-p-tolunitril*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[6]}Br_{[2]}CN_{[1]}$, umgewandelt, welches in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser sehr schwer, in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform leicht löslich, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist und in schweren, gelblichen Nadeln sublimirt. Durch Kochen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäurehydrat und Wasser wird das Nitril in das farblose, glänzende, starre, bei 171° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, Nadeln bildende *o-Monobrom-a,o-nitro-p-toluyl-*

---

[1]) JB. f. 1878, 382 f.

säureamid, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[6]}Br_{[2]}CONH_{2[1]}$, übergeführt, welches erst durch achtstündiges Erhitzen mit 20- bis 25 procentiger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 220 bis 230° zu der *o-Monobrom-a,o-nitro-p-toluylsäure*, *(2)-Monobrom-(6)-nitro-p-toluylsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[6]}Br_{[2]}COOH_{[1]}$, verseift wird. Dieselbe krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in kleinen, farblosen, bei 206° (uncorr.) schmelzenden, in kaltem Wasser fast gar nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. sehr leicht löslichen Nadeln, sublimirt zu kleinen, farblosen Nadeln und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Eine Weiterbromirung der o-Brom-p-toluylsäure gelingt in einfacher und glatter Weise nicht, sondern erst beim Erhitzen der Säure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohre auf 90 bis 95°, und zwar bildet sich hierbei stets nur die eine Dibrom-p-toluylsäure, welche die beiden Bromatome in der p-Beziehung zu einer stehen hat. Die schon von Schultz[1]) und Fileti[2]) beschriebene *o-a,m-Dibrom-p-toluylsäure*, welche aus Alkohol in farblosen, platten, glänzenden, bei 199° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, aus Wasser in feinen, seideglänzenden Nädelchen krystallisirt, wurde von Ihnen aus der (2)-Brom-(5)-nitro-p-toluylsäure gewonnen. Das *Natriumsalz*, $(CH_3)C_6H_2Br_2COONa . 7H_2O$, bildet grofse, massive, farblose, in der Regel zwillingsartig verwachsene, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, beim Aufbewahren verwitternde Tafeln. Das *Chlorid*, $(CH_3)C_6H_2Br_2COCl$, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, dünnen, bei 60° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Die *o-m-Dibrom-p-toluylsäure* wurde aus der m-Nitro-o-brom-p-toluylsäure in farblosen, bei 194° (uncorr.) schmelzenden Kryställchen erhalten. — Endlich wurde eine *Di-o-dibrom-p-toluylsäure* aus dem schon von Wroblewsky[3]) gewonnenen (2-6)-Dibrom-p-toluidin vom Schmelzpunkt 73° (uncorr.) dargestellt. Die Acetylirung dieses (2-6)-Dibrom-p-toluidins gelingt nur durch Erhitzen desselben mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre auf 100°. Das so erhaltene *(2-6)-Dibrom-p-acettoluid* krystallisirt in

---

[1]) JB. f. 1885, 1480. — [2]) JB. f. 1888, 945 ff. — [3]) JB. f. 1872, 364 und 648; f. 1873, 355.

langen, farblosen, bei 183° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, es wird durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht entacetylirt. Das aus dem Dibromtoluidin gewonnene *Di-o-dibrom-p-tolunitril*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2Br_{[6]}Br_{[2]}CN_{[1]}$, bildet lange, farblose, seideglänzende, bei 156° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Wasser nicht lösliche, mit Wasserdampf leicht flüchtige, zu langen, feinen Nadeln sublimirende Nadeln und wird durch Kochen mit 50 procentiger Schwefelsäure in das *(2-6)-Dibrom-p-toluylsäureamid*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2Br_{[6]}Br_{[2]}CONH_{2[1]}$, umgewandelt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden, farblosen, bei 148° (uncorr.) schmelzenden, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Blättchen und wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 240° zu der *(2-6)-Dibrom-p-toluylsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2Br_{[6]}Br_{[2]}COOH_{[1]}$, verseift, welche schöne, farblose, bei 182° (uncorr.) schmelzende, auch in heiſsem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht lösliche Nadeln bildet, gleichfalls in Nadeln sublimirt und mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

Ad. Claus und J. Joachim [1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die auch von Niementowski und Rozanski [2]) und von Noyes [3]) studirte *Nitrirung der Mononitro-p-toluylsäuren*. Sie erhielten die zu Ihren Versuchen dienende o-Nitro-p-toluylsäure durch Umwandlung des entsprechenden Nitrotoluidins in o-Nitro-p-tolunitril und Verseifen desselben mit gleichen Theilen Schwefelsäurehydrat und Wasser in der Hitze. Die so erhaltene *o-Mononitro-p-toluylsäure* krystallisirt in farblosen, bei 164° schmelzenden Säulen. Ihr *Kaliumsalz*, $(CH_3)C_6H_3(NO_2)COOK . 6 H_2O$, bildet farblose, groſse, tafelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das *Natriumsalz*, $(CH_3)C_6H_3(NO_2)COONa . 6 H_2O$, krystallisirt in festen, groſsen, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln. Das *Ammoniumsalz* wird in leicht löslichen, farblosen,

[1]) Ann. Chem. 266, 209; siehe auch Jos. Joachim, Inaugural-Dissert., Freiburg i. B., 1890. — [2]) JB. f. 1888, 1955 ff.; f. 1889, 1723 ff. — [3]) JB. f. 1888, 965 ff.

perlmutterglänzenden, dünnen Blättchen erhalten. Das *o-Mononitro-p-toluylsäurechlorid*, $(CH_3)C_6H_3(NO_2)COCl$, krystallisirt aus Aether oder Chloroform in farblosen, kleinen, bei 157° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Das *Amid*, durch Behandeln des Chlorids mit Ammoniak dargestellt, bildet farblose, säulenartige, bei 153° (uncorr.) schmelzende, in Aether schwer lösliche Nadeln. Rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 wirkt auch mit Schwefelsäure vermischt in der Kälte nicht auf o-Nitro-p-toluylsäure ein; bei der Einwirkung aber von gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure auf dieselbe in der Wärme bilden sich zwei isomere Dinitrotoluylsäuren, und zwar *o-a,m-Dinitro-p-toluylsäure* in vorwiegender Menge und daneben *o,m-Dinitro-p-toluylsäure*. Die Bildung einer dritten isomeren Dinitro-p-toluylsäure wurde nicht beobachtet. Die Trennung der beiden Säuren gelingt vermittelst ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser. Die o,m-Säure ist in kaltem Wasser äufserst wenig löslich, die o-a,m-Säure dagegen darin nur ziemlich schwer löslich. Die *o,m-Dinitro-p-toluylsäure* krystallisirt in farblosen, glänzenden, kurzen, in kaltem Wasser äufserst schwer, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol leicht löslichen, bei 248° schmelzenden Säulchen, sie besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und entsteht bei der Nitrirung der o-Nitro-p-toluylsäure in bedeutend geringerer Menge, als ihr Isomeres. Ihre Salze sind nicht, wie Rozanski (l. c.) angegeben, gelb gefärbt, sondern farblos. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)_2COO]_2Ba.3H_2O$, wird in blendend weifsen, kaum durchsichtigen, in Wasser nicht sehr leicht löslichen Nadeln und Säulchen erhalten. Das *Calciumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2(NO_2)_2COO]_2Ca\}_2.3H_2O$, bildet farblose, lange, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Durch Zinn und Salzsäure wird letztere Dinitrosäure zu *o,m-Diamido-p-toluylsäure* reducirt, welche in gelblichen, glänzenden, dünnen, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 192° schmelzenden Nädelchen erhalten wird. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt erleidet die Säure sofort Zersetzung; in wässeriger Lösung oxydirt sie sich leicht unter Braunfärbung; mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung einen ziegelrothen,

flockigen Niederschlag, läfst aber beim Erhitzen mit Eisenchlorid keine Chinonbildung eintreten. Mit Diazoverbindungen giebt die Amidosäure keine Reaction, dagegen giebt sie mit Rhodizonsäure in angesäuerter Lösung ein braungefärbtes Azin, welches sich mit violetter Farbe in Alkalien löst. Ihr *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NH_2)_2COO]_2Ba$, bildet kleine, röthlich gelbe, sich allmählich braunroth färbende, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen oder Körner. Das *salzsaure Salz*, $(CH_3)C_6H_2(NH_2)_2COOH.HCl$, wird in kleinen, körnigen, sich schnell röthlich färbenden Krystallen erhalten. — Die bei der Nitrirung der o-Nitro-p-toluylsäure in weitaus vorwiegender Menge entstehende *o-a,m-Dinitro-p-toluylsäure* krystallisirt in glänzenden, farblosen, bei 194° schmelzenden, in kaltem Wasser recht schwer, in heifsem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslichen Säulchen. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)_2COO]_2Ba.2H_2O$, bildet farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Das *Calciumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)_2COO]Ca.2H_2O$, wird in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten, welche in Wasser schwieriger löslich sind wie das Baryumsalz. Durch Zinn und Salzsäure wird die Dinitrosäure zur *(2-5)-Diamido-p-toluylsäure* reducirt, welche in glänzenden, durch Oxydation (?) stahlblau oder purpurviolett gefärbten, starren, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol sehr leicht löslichen, bei 240° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine anfangs grüne, bald in Dunkelroth umschlagende Farbenreaction, beim Erhitzen mit Eisenchlorid bildet sich Toluchinon. Gegen Orthodiketone wie gegen Rhodizonsäure ist diese Diamidosäure indifferent, und mit Diazoverbindungen combinirt sie sich nicht zu einem Chrysoïdin. Ihr *salzsaures Salz* wird in Form von gelbbraun bis tief granatroth gefärbten, körnigen Krystallen erhalten. — Bei der Nitrirung der m-Nitro-p-toluylsäure erhielten Sie stets nur eine Dinitroverbindung, nämlich die schon von Brückner[1]) beschriebene *m-a,m-Dinitro-p-toluylsäure*, welche in kaltem Wasser

[1]) JB. f. 1875, 582 f.

nur wenig, in heifsem Wasser mehr, in Alkohol leicht lösliche, farblose, bei 159° (uncorr.) schmelzende und unzersetzt sublimirende, feine Nadeln oder glänzende Blättchen bildet. Auch das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind farblos und wasserhaltig. Die *m-a,m-Diamido-p-toluylsäure*, aus der Dinitrosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen, krystallisirt aus Wasser in prachtvoll seideglänzenden, stets eine charakteristische hellgraue Farbe annehmenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser mehr, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Beim raschen Erhitzen zersetzt sie sich und nur nach vorsichtigem Erhitzen schmilzt sie ohne Zersetzung bei 212° (uncorr.). Beim Versetzen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes der Diamidosäure mit einem salpetrigsauren Salze entsteht eine aufserordentlich intensive Gelbfärbung, welche äufserst empfindliche Reaction ein überzeugender Beweis für die Metabeziehung der beiden Amidogruppen und also für die Constitution des aus der m-Nitro-p-toluylsäure entstehenden Dinitroderivates ist. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NH_2)_2COO]_2Ba$, bildet glänzende, schön hellgrau gefärbte, in Wasser mäfsig lösliche Blättchen.

Ad. Claus und Curt Beysen[1]) berichteten in einer Untersuchung über die *Dinitro-p-toluylsäuren und ihre Derivate* über die Darstellung und Eigenschaften der *o-a,o-Dinitro-p-toluylsäure*. Sie erhielten dieselbe aus dem entsprechenden (2,6)-Dinitro-p-toluidin auf folgende Weise: Reines, bei 168° schmelzendes Dinitro-p-toluidin wurde in dem doppelten Gewichte reinen Schwefelsäurehydrats gelöst, die mit Eis gekühlte Lösung mit so viel Wasser versetzt, dafs eben noch eine schwache Ausscheidung blieb, die Lösung unter stetem Kühlen mit Natriumnitrit (etwa 5 bis 6 Proc. mehr als die berechnete Menge) diazotirt, und die gebildete Diazoverbindung durch Behandeln mit Cyankupferlösung ebenfalls in der Kälte in *o-a,o-Dinitro-p-tolunitril* übergeführt. Dasselbe bildet schöne, goldgelbe, glänzende, starre, bei 103° (uncorr.) schmelzende, nur ziemlich schwierig

---

[1]) *Ann. Chem.* **266**, 223; siehe auch Curt Beysen, Inaug.-Dissertation, *Freiburg i. B., 1891.*

sublimirende, und mit nicht gespannten Wasserdämpfen nicht flüchtige, in heifsem Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig leicht lösliche Nadeln und wird durch Kochen mit einem Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser in *o-a,o-Dinitro-p-toluylsäureamid*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)_2CONH_2$, übergeführt, welches in eigelben, dünnen, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen, bei 255 bis 257° (uncorr.) schmelzenden Nädelchen erhalten wird. Durch achtstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von 3 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser im geschlossenen Rohre auf 220 bis 230° wird das Amid in die *(2,6)-Dinitro-p-toluylsäure*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)_2COOH$, übergeführt, welche in kaltem Wasser etwas, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig sehr leicht lösliche, kleine, flache, verzweigte, bei 226° (uncorr.) schmelzende Nadeln bildet, die einen intensiv bitteren Geschmack besitzen. Ihr *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)_2COO]_2Ba.H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen, glasglänzenden, intensiv gelben, in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen Säulen. — Ferner erhielten die Obigen die *o-m-Azimido-p-toluylsäure*, $(CH_3)C_6H_2(N_3H)COOH$, durch Behandeln der von Claus und Joachim[1]) beschriebenen (2,3)-Diamido-p-toluylsäure in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit in kleinen, blendend weifsen, seideglänzenden, bei 295° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzenden, in kaltem Wasser schwer, in Aether und Chloroform leicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(N_3H)COO]_2Ba.3H_2O$, bildet farblose, dünne, seideglänzende, in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem Wasser sehr leicht lösliche Nädelchen, welche sich concentrisch zu fächerartigen Gruppen zusammenlagern. Das *Calciumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(N_3H)COO]_2Ca.2H_2O$, krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, festen, in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich löslichen Nadeln. Mit der Darstellung dieser Azimidosäure ist der Nachweis für die gegenseitige Orthobeziehung der beiden Amidogruppen und aller an ihre Stelle eingeführten Substituenten

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 1867 f.

in dieser Reihe von p-Toluylsäurederivaten geliefert. — Zur weiteren Constatirung der Constitution der (2,5)-Dinitro-p-toluylsäure würde die aus ihr durch Claus und Joachim [1]) dargestellte Diamidosäure nach dem von Sandmeyer [2]) für die Ueberführung von p-Phenylendiamin in p-Dichlorbenzol angegebenen Verfahren in die entsprechende Dibrom-p-toluylsäure übergeführt, welche farblose, bei 199° (uncorr.) schmelzende Nadeln bildet und sich als *o-a,m-Dibrom-p-toluylsäure* erwies. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3) C_6H_2Br_2COO]_2Ba . 2H_2O$, krystallisirt in farblosen Nadeln. *o-Mononitro-a,m-amido-p-toluylsäure* wurde durch Behandeln der (2,5)-Dinitro-p-toluylsäure in concentrirt wässerig ammoniakalischer Lösung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff erhalten; sie bildet prachtvolle, bis zu 3 cm lange, bernsteingelbrothe, glasglänzende, durchsichtige, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser, wie in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 220° unter Zersetzung schmelzende, nicht sublimirende Säulen und Nadeln. Ihr *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NO_2)(NH_2)COO]_2Ba$, krystallisirt in glasglänzenden, charakteristisch gelbbraun gefärbten, in Wasser ziemlich leicht löslichen Blättchen und platten Prismen, welche zu kieferzapfenähnlichen oder sternförmigen Aggregaten gruppirt sind und kein Krystallwasser enthalten. Die aus dieser Säure durch Behandeln der aus ihr erhaltenen Diazoverbindung mit Kupferbromür gewonnene *a,m-Monobrom-o-nitro-p-toluylsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2Br_{[5]}(NO)_{2[2]}COOH_{[1]}$, bildet farblose, spröde, bei 181° (uncorr.) schmelzende, leicht sublimirende, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Nadeln und ist durchaus verschieden von der bei 203° (uncorr.) schmelzenden isomeren o-Brom-a,m-nitro-p-toluylsäure, welche Claus und Herbabny [3]) aus der o-Brom-p-toluylsäure erhielten. Die in analoger Weise dargestellte *a,m-Monochlor-o-nitro-p-toluylsäure*, $(CH)_{3[4]}C_6H_2Cl_{[5]}(NO)_{2[2]}COOH_{[1]}$, erwies sich als völlig identisch mit der von Claus und Böcher [4]) aus der m-Chlor-p-toluylsäure beim

[1]) Siehe diesen JB., S. 1869. — [2]) JB. f. 1884, 467. — [3]) Siehe diesen JB., S. 1863 f. — [4]) Siehe daselbst, S. 1861.

Nitriren erhaltenen Säure; sie krystallisirt in schönen, farblosen, bei 184° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2Cl(NO_2)COO]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, wird in schönen, rhombischen Tafeln krystallisirt erhalten. *m-Mononitro-a,m-amido-p-toluylsäure* wurde durch Reduction der aus der m-Nitro-p-toluylsäure gewonnenen Dinitroverbindung mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in citronengelben, glasglänzenden, meist zu Büscheln vereinigten, bei 214° (uncorr.) ohne Zersetzung schmelzenden, in feinen, gelben Nädelchen sublimirenden, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NH_2, NO_2)COO]_2Ba . 4H_2O$, bildet grofse, goldgelbe, glänzende, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Das *Calciumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NH_2, NO_2)COO]_2Ca$, krystallisirt ohne Krystallwasser in prächtigen, glänzenden, tiefgelben, säulenförmigen Krystallaggregaten. Das *Natriumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NH_2, NO_2)COONa]_4 . 3H_2O$, wird in dünnen, prachtvoll seideglänzenden, gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten. Das *Magnesiumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2(NH_2, NO_2)COO]_2Mg . 5H_2O$, erscheint in harten, gelben, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Warzen. Das *Kupfersalz* ist ein feurig hellgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *a,m-Monobrom-m-nitro-p-toluylsäure*, aus der entsprechenden Nitroamidotoluylsäure durch Diazotiren und Umsetzen der Diazoverbindung mit Kupferbromür dargestellt, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen, farblosen, bei 181° (uncorr.) schmelzenden, leicht zu kleinen, verzweigten Nädelchen sublimirenden, in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem Wasser etwas mehr, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Nädelchen. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2Br(NO_2)COO]_2Ba$, bildet derbe, flache, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln. *a,m-Monochlor-m-nitro-p-toluylsäure*, auf analoge Weise aus der (3)-Nitro-(5)-amido-p-toluylsäure gewonnen, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, biegsamen, bei 158° (uncorr.) schmelzenden, in heifsem Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslichen, zu farblosen, verzweigten

Nädelchen sublimirenden Nadeln. Die Säure hat die Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser, während ein Theil sich löst, zu einem gelblichen, zu Boden sinkenden Oel zu schmelzen; sie ist zweifellos identisch mit der von Claus und Böcher[1]) beim Nitriren der m-Chlor-p-toluylsäure erhaltenen Säure. Deren *Baryumsalz*, $\{[(CH_3)C_6H_2Cl(NO_2)COO]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, bildet farblose, kurze, solide, in Wasser leicht lösliche Säulchen. *m-a,m-Dichlor-p-toluylsäure* wurde aus der von Claus und Joachim[2]) erhaltenen m-Diamido-p-toluylsäure durch Lösen derselben in Salzsäure, Versetzen mit Kupferchlorür und Behandeln mit Natriumnitrit in kleinen, zarten, farblosen Blättchen gewonnen, welche beim Sublimiren lange, platte Nadeln bilden. Die Säure ist in kochendem Wasser nur sehr wenig, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schmilzt bei 186 bis 188° und ist identisch mit der von Claus und Böcher (l. c.) aus der bei 159° schmelzenden Chlornitro-p-toluylsäure dargestellten Dichlor-p-toluylsäure. Ihr *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2Cl_2COO]_2Ba . 4H_2O$, krystallisirt in kleinen, feinen, farblosen, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Nädelchen.

Ad. Claus und R. Seibert[3]) berichteten über die *Darstellung und Eigenschaft der Di-m-brom-p-toluylsäure.* Sie bereiteten Dibrom-p-nitrotoluol durch Bromiren von p-Nitrotoluol unter Anwendung von Eisenfeilen als Ueberträger und Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Lösungsmittel[4]), führten dasselbe hiernach in das Dibromtoluidin und dieses in das *(3, 5)-Dibrom-p-tolunitril*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2Br_{[3]}Br_{[5]}CN_{[1]}$, über. Dieser letztere Körper krystallisirt aus Alkohol in grofsen, farblosen, glänzenden, bei 49° (uncorr.) schmelzenden, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslichen Nadeln. Er geht mit Wasserdampf leicht über und wird durch Kochen mit Kali oder Natron glatt und leicht zu der entsprechenden *Säure* verseift. Die so erhaltene *(3, 5)-Dibrom-p-toluyl-*

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 1863. — [2]) Siehe daselbst, S. 1870. — [3]) Ann. Chem. 265, 378; siehe auch Richard Seibert, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B., 1890. — [4]) JB. f. 1881, 394.

säure, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2Br_{[3]}Br_{[5]}COOH_{[1]}$, bildet sehr feine, seideartig glänzende, zu einem weichen, weifsen Filz sich zusammenlegende, bei 235 bis 236° schmelzende, in heifsem Wasser nur wenig, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Nadeln. Ihr *Natriumsalz*, $(CH_3)C_6H_2Br_2COONa . H_2O$, wird in feinen, zu weifsen, verfilzten Büscheln vereinigten, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln erhalten. Das *Kaliumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2Br_2COOK]_2 . 3H_2O$, krystallisirt in weifsen, platten, silberglänzenden, in Alkohol und Wasser löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)C_6H_2Br_2COO]_2Ba . 4H_2O$, bildet kleine, feine, weifse, in Alkohol weniger lösliche Nadeln. Das *Silber-*, *Blei-* und *Kupfersalz* sind in Wasser nicht resp. schwer lösliche Niederschläge, die beiden ersteren von weifser, das letztere von hellgrüner Farbe. Das *Chlorid*, $(CH_3)C_6H_2Br_2COCl$, krystallisirt aus Aether in farblosen, steifen, bei 80° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Das *Amid*, $(CH_3)C_6N_2Br_2CONH_2$, bildet, aus Aether krystallisirt, kleine, farblose, bei 117° (uncorr.) schmelzende Nädelchen. Der *Aethylester*, $(CH_3)C_6H_2Br_2COOC_2H_5$, durch Behandeln der Säure in äthylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas dargestellt, wird in glasglänzenden, farblosen, kurzen, bei 79 bis 80° (uncorr.) schmelzenden, einen schwachen obstartigen Geruch besitzenden Nadeln erhalten.

A. Claus und R. Wehr[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die zuerst von Radziszewski[2]) und danach auch von Claus und Kroseberg[3]) dargestellte *p-Tolylessigsäure*. Sie erhielten dieselbe nach der *Willgerodt'schen Reaction*[4]) durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von *Aceto-p-toluon*[5]) mit einem Ueberschufs einer gesättigten Schwefelammoniumlösung und etwa 40 Proc. (vom Gewichte des Ketons) Schwefelpulver im geschlossenen Rohre auf 250°. Das hierbei sich bildende *p-Tolylacetamid* zeigt bei 185° (uncorr.) schmelzende, perlmutterglänzende Blättchen oder lange, glatte, weifse Nadeln. Es wird durch sechs- bis achtstündiges Kochen mit dem gleichen Gewichte Kali-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 44, 85. — [2]) JB. f. 1882, 411 ff. — [3]) JB. f. 1887, 2048 ff. — [4]) JB. f. 1888, 1933 f. — [5]) JB. f. 1886, 1647 ff.

hydrat und dem 10- bis 20fachen Gewichte Wasser verseift, sodann aus dem Reactionsproducte die p-Tolylessigsäure mittelst Salzsäure in kleinen, farblosen Nädelchen ausgefällt. Die *p-Tolylessigsäure* ist in Alkohol, Aether, Chloroform und siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 92° (uncorr.) und sublimirt unzersetzt in Nadeln. Versuche, in der genannten Säure den Tolylmethylrest zu Carboxyl zu oxydiren, ohne dafs auch der Essigsäurerest zugleich angegriffen wird, blieben erfolglos, da während der Oxydation stets zuerst der Essigsäurerest angegriffen und dabei ausschliefslich p-Toluylsäure resp. Terephtalsäure gebildet wurde. Mittelst Nitrirung der p-Tolylessigsäure mit rauchender Salpetersäure bei niederer Temperatur erhielten die Obigen stets *eine* Mononitro-p-tolylessigsäure und bei der Nitrirung derselben mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in niederer Temperatur stets auch nur *eine* Dinitro-p-tolylessigsäure. Erfolgte die Nitrirung bei gesteigerter Temperatur, so wurden hauptsächlich Nitroderivate der p-Toluylsäure gebildet, da dann neben der Nitrirung auch gleichzeitig Oxydation stattfand. *m-Mononitro-p-tolylessigsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_3(NO_2)_{[3]}CH_{2[1]}COOH$, durch Nitriren der p-Tolylessigsäure mit dem fünffachen Gewichte rauchender Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, bildet farblose, durchsichtige, glasglänzende, bei 102° (uncorr.) schmelzende, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff leicht lösliche, in kleinen, farblosen Nadeln sublimirende Nadeln oder massive, säulenförmige Krystalle. Ihr *Natriumsalz*, $[(CH_3)_{[4]}C_6H_3(NO_2)_{[3]}CH_{2[1]}COONa]_2 . 5H_2O$, krystallisirt in kleinen, platten, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3)_{[4]}C_6H_3(NO_2)_{[3]}CH_{2[1]}COO]_2Ba . 2H_2O$, bildet ebenfalls kleine, farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nädelchen. Das *Silbersalz* wird in weifsen, lebhaft glänzenden, im feuchten Zustande sich schnell schwärzenden, im trockenen dagegen unverändert haltbaren Blättchen gewonnen. Das *Kobaltsalz* krystallisirt in schönen, rosarothen, zu warzenförmigen, kugeligen Aggregaten zusammengelagerten Nadeln und

Spieſsen. Der Nachweis für die Metastellung der Nitrogruppe in der m-Nitro-p-tolylessigsäure wird durch ihre Ueberführung in die bei 189° schmelzende m-Nitro-p-toluylsäure sicher geliefert. Die *Di-m-dinitro-p-tolylessigsäure*, *(3, 5)-Dinitro-(4)-tolylessigsäure*, $(CH_3)_{[4]}(C_6H_2)(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[5]}CH_{2[1]}COOH$, durch Nitrirung der p-Tolylessigsäure mit einem auf 0° abgekühlten Nitrirungsgemisch von rauchender Salpetersäure und dem doppelten Gewichte Schwefelsäurehydrat bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur dargestellt, bildet farblose, seideartig glänzende, bei 158° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in heiſsem Wasser weniger lösliche, unter partieller Zersetzung sublimirende Nadeln. Ihr *Natriumsalz*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[5]}CH_{2[1]}COONa . 5H_2O$, krystallisirt in farblosen, prachtvoll schimmernden, in Wasser leicht löslichen, flachen Nadeln oder lanzettförmigen Blättchen. Das *Calciumsalz*, $[(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[5]}CH_{2[1]}COO]_2Ca$, bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, farblose, glasglänzende, groſse Säulen oder Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. Der Nachweis für die Metastellung der beiden Nitrogruppen in jener Di-m-dinitro-p-tolylessigsäure wurde durch Oxydation derselben zu der zuerst von Brückner[1]) dargestellten und auch von Claus und Joachim[2]) sowie von Claus und Beysen[3]) näher untersuchten m-m-Dinitro-p-toluylsäure, $(CH_3)_{[4]}C_6H_2(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[5]}COOH_{[1]}$, erbracht. Durch Erhitzen von p-Tolylessigsäure (2 g) mit Brom (3,5 g) und Wasser (20 g) im geschlossenen Rohre auf 180 bis 190° wurde neben anderen Producten auch eine bromhaltige Säure erhalten, welche ebenfalls entsteht, wenn man p-Tolylessigsäure (30 g) und Brom (32 g) in Eisessiglösung dem directen Sonnenlichte aussetzt. Die so erhaltene *p-Tolylbromessigsäure*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4CH_{[1]}BrCOOH$, bildet kleine, farblose, atlasglänzende, kurze, bei 125° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln. Ihr *Baryumsalz*, $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$

---

[1]) JB. f. 1875, 582 f. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1869. — [3]) Siehe daselbst, S. 1870.

. $3 H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen, glänzenden, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen.

M. Fileti und F. Crosa[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Derivate der Cuminsäure*. Die schon von Naquet und Luginin[2]), von Gerichten[3]) und auch von Ihnen[4]) früher erhaltene *m-Monobromcuminsäure*, $C_6H_3(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[3]}, -COOH_{[1]})$, wurde von Ihnen durch directe Einwirkung von Brom (50 g) auf Cuminsäure (10 g) dargestellt und in grofsen, weifsen, bei 150 bis 151° schmelzenden, in Wasser nicht, in Petroläther wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Krystallen gewonnen. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und identisch mit der aus dem aus Thymol erhaltenen Bromcymol, $C_6H_3(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[3]}, -CH_{3[1]})$, dargestellten Säure. Ihr *Magnesiumsalz*, $(C_{10}H_{10}BrO_2)_2Mg . 8 H_2O$, krystallisirt in langen, seideglänzenden, in Wasser wenig löslichen Nadeln. Der *Methylester* bildet ein nicht erstarrendes Oel. Das *Chlorid* wird ebenfalls nicht fest und geht beim Behandeln mit Ammoniak in das seideglänzende, bei 103 bis 104° schmelzende, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche, Nadeln bildende *Amid*, $C_{10}H_{10}BrO(NH_2)$, über. Durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 auf 60 bis 80° wird die Metabromcuminsäure in ein Gemisch von drei Bromnitrocuminsäuren übergeführt, von denen die eine bei 238 bis 239°, die zweite bei 138 bis 139°, die dritte bei 159 bis 160° schmilzt sowie die bei 238 bis 239° schmelzende Säure in Benzol am schwersten, die bei 159 bis 160° schmelzende Säure darin am leichtesten löslich ist. Die bei 138 bis 139° schmelzende *m-Monobrom-(s)-o-nitrocuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -NO_{2[6]}, -Br_{[3]}, -COOH_{[1]})$, bildet hellgelbe, rhombische, in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Petroläther nicht lösliche Prismen. Deren *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_9BrNO_4-NH_4$, krystallisirt in grofsen, gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln. Das *Magnesiumsalz*, $(C_{10}H_9BrNO_4)_2Mg . 4 H_2O$, wird in dünnen, hellgelben, glänzenden, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslichen Tafeln erhalten. Bei der Reduction mit Natriumamalgam

---

1) Gazz. chim. ital. 21a, 28; Accad. dei Lincei Rend. [5] 7a, 54. — 2) JB. f. 1866, 371 f. — 3) JB. f. 1878, 420. — 4) JB. f. 1886, 646 ff.

wird diese Bromnitrocuminsäure in die von Widman[1]) beschriebene, in glänzenden, bei 113 bis 114° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser weniger löslichen Täfelchen krystallisirende o-Amidocuminsäure übergeführt. Durch Behandeln mit Eisensulfat in ammoniakalischer Lösung geht die Nitrobromcuminsäure in *m-Monobrom-(s)-o-amidocuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -NH_{2[6]}, -Br_{[3]}, -COOH_{[1]})$, über, welche lange, hellbraun gefärbte, bei 166 bis 167° schmelzende, in Wasser wenig, in Aether ziemlich, in Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet. Durch Behandeln mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wird die Amidobromcuminsäure in die in mikroskopischen, rhombischen, bei 134° schmelzenden Prismen krystallisirende *Diazoamidoverbindung* übergeführt, welche beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure in die *p-Dibromcuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[6]}, -Br_{[3]}, -COOH_{[1]})$, übergeht. Dieselbe wird in triklinen, bei 148 bis 149° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslichen Prismen erhalten und verwandelt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,06 im geschlossenen Rohre auf 180° in die von Wimmel[2]) und auch von Fileti und Crosa[3]) beschriebene, bei 315 bis 316° schmelzende Paradibromterephtalsäure, beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,12 im geschlossenen Rohre auf 180° in die in dünnen, hellgelb gefärbten, bei 257 bis 258° schmelzenden, in Benzol nicht, in Alkohol und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Tafeln krystallisirende *p-Dibromnitroterephtalsäure*, $C_6H(-COOH_{[4]}, -Br_{[6]}, -Br_{[3]}, -NO_{2[2]}, -COOH_{[1]})$. Beim Nitriren der Dibromcuminsäure mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 entsteht *p-Dibromnitrocuminsäure*, $C_6H(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[6]}, -Br_{[3]}, -NO_{2[2]}, -COOH_{[1]})$, welche gelbe, glänzende, bei 199 bis 200° schmelzende, in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Petroläther nicht lösliche Nädelchen bildet. Die bei 238 bis 239° schmelzende *(v)-o-Mononitro-m-cuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[3]}, -NO_{2[2]}, -COOH_{[1]})$, krystallisirt in weifsen, in Wasser und

[1]) JB. f. 1886, 1505. — [2]) JB. f. 1880, 492; f. 1888, 949. — [3]) JB. f. 1888, 945 ff.

Petroläther nicht, in Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwer löslichen Nadeln und giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam die bei 113 bis 114° schmelzende o-Amidocuminsäure. Bei der Reduction mit Eisensulfat verwandelt sie sich in die wahrscheinlich hexagonale, prismatische, farblose oder schwach röthlich gefärbte, bei 173 bis 174° schmelzende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Pyramiden krystallisirende *m-Monobrom-(v)-o-amidocuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[3]}, NH_{2[2]}, -COOH_{[1]})$. Dieselbe wird durch Behandeln mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung in die, kleine, farblose, bei 120° schmelzende Prismen bildende *Diazoamidoverbindung* und diese durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in die in rechtwinkeligen, schwach röthlich gelb gefärbten, bei 128 bis 129° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslichen Prismen krystallisirende *o-Dibromcuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[3]}, -Br_{[2]}, -COOH_{[1]})$, übergeführt. Durch Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,06 oder 1,12 verwandelt sie sich in die *o-Dibromnitroterephtalsäure*, $C_6H(-COOH_{[4]}, -NO_{2[5]}, -Br_{[3]}, -Br_{[2]}, -COOH_{[1]})$, welche in schwach gelb gefärbten, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol nicht löslichen Tafeln erhalten wird. Die bei 159 bis 160° schmelzende *m-Monobrom-m-nitrocuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -NO_{2[5]}, -Br_{[3]}, -COOH_{[1]})$, endlich bildet in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Petroläther fast gar nicht lösliche Nädelchen.

M. Fileti und V. Amoretti[1]) stellten *Isopropylphenylglycolsäure* und *Derivate* derselben dar. Sie erhielten die schon von Raab[2]) und Plöschl[3]) beschriebene *Isopropylphenylglycolsäure*, $C_6H_4[-C_3H_{7[1]}, -CH_{[4]}(OH)COOH]$, durch Behandeln eines Gemisches von Cuminaldehyd und Cyankalium mit rauchender Salzsäure vom spec. Gewichte 1,20. Ihr *Magnesiumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Mg . 4H_2O$, bildet ein in Wasser sehr wenig lösliches, krystallinisches Pulver, das *Calciumsalz*, $[(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca]_2 . 3H_2O$, ebenfalls in Wasser wenig lösliche Täfelchen. Der in Wasser nicht, in

---

[1]) *Gazz. chim. ital.* 21a, 42; Accad. dei Lincei Rend. [5] 7a, 52. — [2]) *JB. f. 1875*, 592 f. — [3]) JB. f. 1881, 825.

Petroläther schwer, in allen übrigen Lösungsmitteln leicht lösliche *Methylester* schmilzt bei 80°, der *Aethylester*, $C_{13}H_{18}O_3$, bei 40 bis 41°. Das durch Erhitzen des letzteren Esters mit concentrirter alkoholischer Ammoniaklösung im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° dargestellte *Amid* krystallisirt in Nadeln, welche bei 116° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Benzol, sehr schwer in kaltem Benzol, schwer in Wasser und gar nicht in Petroläther oder Schwefelkohlenstoff lösen. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid geht die Isopropylphenylglycolsäure in die unten näher beschriebene Isopropylphenylchloressigsäure über. Die *Isopropylphenylmethylglycolsäure*, $C_6H_4[-C_3H_7, -CH(OCH_3)COOH]$, entsteht beim Behandeln der Isopropylphenylchloressigsäure in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylalkoholat; sie bildet bei 52 bis 53° schmelzelnde Täfelchen. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_{15}O_3Na . 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln. Die analog dargestellte *Isopropylphenyläthylglycolsäure*, $C_6H_4[-C_3H_7, -CH(OC_2H_5)COOH]$, konnte nur als zähe, nicht fest werdende Flüssigkeit erhalten werden. Die *Isopropylphenylacetylglycolsäure*, $C_6H_4[-C_3H_7, -CH(OC_2H_3O)COOH] . H_2O$, durch Erhitzen der Isopropylphenylglycolsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt in Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bei 60 bis 61° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die durch Erhitzen der Isopropylphenylglycolsäure mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° gewonnene *Isopropylphenylchloressigsäure*, $C_6H_4(-C_3H_7, -CHClCOOH)$, welche in Petroläther ziemlich schwer lösliche, bei 82° schmelzende, klinoëdrische, tafelförmige Prismen bildet, zersetzt sich mit Wasser beim Erwärmen, mit Alkalien und Alkalicarbonaten schon in der Kälte. Die in analoger Weise dargestellte *Isopropylphenylbromessigsäure*, $C_6H_4(-C_3H_7, -CHBrCOOH)$, krystallisirt aus Petroläther in Täfelchen vom Schmelzpunkte 94 bis 95°. Die durch Erhitzen von Isopropylphenylchloressigsäure mit Anilin erhaltene *Isopropylphenylanilidoëssigsäure*, $C_6H_4[-C_3H_7, -CH(NHC_6H_5)COOH]$, stellt ein krystallinisches, in Wasser, Chloroform und Petroläther unlös-

liches, in Alkohol, Aether und Benzol lösliches, bei 145 bis 146° unter Gasentwickelung schmelzendes Pulver vor. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die Isopropylphenylglycolsäure in die in rhomboïdalen, farblosen, am Licht sich gelb färbenden, bei 106 bis 107° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer, in Chloroform sehr schwer, in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Tafeln krystallisirende *Isopropylbenzoylameisensäure*, $C_6H_4(-C_3H_7, -COCOOH)$, übergeführt. Deren *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca . 2H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, nadelförmige Prismen. Der *Aethylester* ist flüssig und besitzt einen angenehmen Geruch. Das *Amid* wurde durch Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 120° als krystallinisches, in Alkohol und Chloroform lösliches, bei 189° schmelzendes Pulver erhalten. *Isopropylphenylisonitrosoëssigsäure*, $C_6H_4[-C_3H_7, -C(NOH)COOH]$, durch Neutralisiren der Isopropylbenzoylameisensäure mit Soda und Behandeln der so erhaltenen Lösung mit einer solchen von Hydroxylaminchlorhydrat in Soda dargestellt, bildet tafelförmige, bei 124° unter Zersetzung schmelzende, farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen.

M. Fileti und G. Basso [1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Homocuminsäure* und die *Homoterephtalsäure*. Die schon von Rossi [2]) beschriebene und von Fileti [3]) durch Erhitzen von Isopropylphenylglycolsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° erhaltene *Homocuminsäure*, $C_6H_4(-C_3H_{7[4]}, -CH_{2[1]}COOH)$, wird am besten durch Kochen von Isopropylphenylglycolsäure mit rauchender Salzsäure und granulirtem Zinn gewonnen. Sie bildet so dargestellt feine, bei 51 bis 52° schmelzende, in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln. Ihr *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba . 4H_2O$, krystallisirt in tafelförmigen, glasglänzenden, in Wasser schwer löslichen Prismen, das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca . 3H_2O$, in mikroskopischen, in Wasser schwer löslichen Täfelchen, das *Magnesiumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2$

---

[1]) *Gazz. chim. ital.* 21a, 52; Accad. dei Lincei Rend. [5] 7a, 113. — [2]) *JB. f. 1861*, 420. — [3]) JB. f. 1886, 605.

$Mg . 4 H_2O$, in kleinen, tafelförmigen Prismen. Der *Methylester*, $C_{12}H_{16}O_2$, bildet ein bei 255 bis 257° siedendes, nicht fest werdendes Oel, der *Aethylester*, $C_{13}H_{18}O_2$, ein bei 264 bis 265° siedendes, ebenfalls in der Kälte nicht erstarrendes Oel. Das *Chlorid*, durch Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid dargestellt, wird als schwere Flüssigkeit erhalten, welche durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und durch Behandeln mit Ammoniak in ätherischer Lösung in das äufsert dünne, achteckige, bei 170° schmelzende, in Wasser und Petroläther nicht, in Aether schwer, in Benzol und Alkohol leicht lösliche, in Täfelchen krystallisirende *Amid*, $C_{11}H_{15}NO$, umgewandelt wird. Daneben wurde noch eine in klinoëdrischen, zugespitzten, stark lichtbrechenden, bei 104 bis 107° schmelzenden Prismen krystallisirende Verbindung in geringer Menge erhalten, deren Natur nicht aufgeklärt wurde. Das durch Behandeln des Chlorides mit Anilin gewonnene *Anilid* bildet bei 104° schmelzende, in Wasser und Petroläther sehr schwer, in den sonstigen Lösungsmitteln leicht lösliche Tafeln. Die durch Behandeln der Homocuminsäure (5 g) mit Brom (10 g) bei gewöhnlicher Temperatur gewonnene *p-Dibromhomocuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[6]}, -Br_{[2]}, -CH_{2[1]}COOH)$, krystallisirt in Täfelchen, welche bei 92° schmelzen und in Wasser nicht, in Petroläther wenig, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}Br_2O_2)_2Ba . 5 H_2O$, bildet zugespitzte, in Wasser wenig lösliche Prismen, das *Magnesiumsalz*, $(C_{11}H_{11}Br_2O_2)_2Mg . 8 H_2O$, ebenfalls in Wasser wenig lösliche Tafeln. Der *Methylester* wird als eine nicht erstarrende, bei 325 bis 326° siedende Flüssigkeit erhalten. Das *Chlorid*, durch Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid gewonnen, bildet ebenfalls eine farblose, schwere, nicht fest werdende Flüssigkeit und wird durch Behandeln mit Ammoniak in ätherischer Lösung in das glänzende, bei 153° schmelzende, in Wasser nicht, in Aether und Petroläther wenig, in Chloroform, Benzol und Alkohol leicht lösliche, in Täfelchen krystallisirende *Amid*, $C_{11}H_{13}Br_2NO$, verwandelt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die Dibromhomocuminsäure in ein Gemisch zweier Säuren übergeführt, von denen

die eine sich als die in triklinen Prismen vom Schmelzpunkte 149° krystallisirende *Dibromcuminsäure*, die andere sich als eine in klinoëdrischen Prismen krystallisirende, bei 214 bis 215° schmelzende, in Petroläther nicht, in Chloroform wenig lösliche *p-Oxypropyl-p-dibrombenzoësäure* erwies. Letztere verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in eine Säure, welche, trotzdem sie, ebenso wie die p-Dibromcuminsäure, in triklinen Prismen krystallisirt und auch wie jene bei 149° schmilzt, nicht mit ihr identisch, sondern wahrscheinlich eine ungesättigte Säure ist. Durch verdünnte Salpetersäure wird die Homocuminsäure leicht zu *Homoterephtalsäure*, $C_6H_4(-COOH_{[1]}, -CH_{2[4]}COOH)$, oxydirt, welche theilweise sublimirende, bei 237° schmelzende Nadeln oder Täfelchen bildet die sich in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig, sowie in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther gar nicht lösen. Das *Baryumsalz*, $C_9H_6O_4Ba . H_2O$, ist in Wasser löslich. Der nicht erstarrende *Methylester* siedet bei 300 bis 302°, der ebenfalls nicht erstarrende *Aethylester*, $C_{13}H_{16}O_4$, bei 312 bis 313°. Das durch Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid erhaltene flüssige, mit Wasser sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzende *Chlorid* geht beim Behandeln mit Ammoniak in ätherischer Lösung in das *Amid*, $C_9H_{10}N_2O_2$, über, welches ein weifses, amorphes, bei 236 bis 237° schmelzendes, in Wasser wenig, in Alkohol schwer, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln nicht lösliches Pulver vorstellt.

M. Fileti und L. Boniscontro [1]) wiesen in einer Untersuchung über die *Oxydationsproducte der p-Dibromhomocuminsäure* nach, dafs die von Fileti und Basso [2]) bei der Oxydation der Dibromhomocuminsäure mit Kaliumpermanganat neben p-Dibromcuminsäure erhaltene *Oxypropyl-p-dibrombenzoësäure* durch Behandeln mit rauchender Salzsäure nicht in p-Dibromcuminsäure, sondern in p-Propenyl-p-dibrombenzoësäure übergeführt wird. Die schon früher (l. c.) beschriebene Oxydation der p-Dibromhomocuminsäure wurde jetzt derart ausgeführt, dafs 5 g dieser letzteren Säure in 150 ccm 4 procentiger Natronlauge

[1]) Gazz. chim. ital. 21b, 389. — [2]) Siehe oben.

gelöst und unter Erwärmen auf 100° zu dieser Lösung nach und nach eine solche von 6,25 g Kaliumpermanganat in 150 g Wasser zugegeben wurde. Nach 12 stündigem Erwärmen war die Oxydation beendet; das überschüssige Kaliumpermanganat wurde durch Alkohol zersetzt, die Flüssigkeit etwas eingedampft und nach dem Erkalten die enstandene p-Dibromcuminsäure und Oxypropyldibrombenzoësäure mittelst Salzsäure ausgefällt. Durch Kochen des Säuregemisches mit Petroläther, worin die Dibromcuminsäure löslich, die Oxypropyldibrombenzoësäure dagegen unlöslich ist, wurden beide Säuren getrennt; die erstere: *p-Dibromcuminsäure*, $C_6H_2(-C_3H_{7[4]}, -Br_{[5]}, -Br_{[2]}, -COOH_{[1]})$, welche auch von Fileti und Crosa [1]) aus der Amidobromcuminsäure erhalten und näher beschrieben wurde, schmilzt, aus Petroläther krystallisirt, bei 149°. Es wurden von ihr noch folgende Verbindungen dargestellt: Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9Br_2O_2)_2Ba . H_2O$, welches in langen, in Wasser wenig löslichen Nadeln krystallisirt, das *Calciumsalz*, welches in Wasser noch weniger löslich ist wie das erstere und mikroskopische Nadeln bildet, sowie das *Kaliumsalz*, welches in dicken, tafelförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen erhalten wird. Das durch Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid auf 130° erhaltene, eine ölige, mit Wasser sich sofort zersetzende Flüssigkeit darstellende *Chlorid* wurde durch Behandeln mit Ammoniak in ätherischer Lösung in das in Nädelchen krystallisirende, bei 191 bis 192° schmelzende, in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Aether schwer, in Petroläther sehr schwer lösliche *Amid*, $C_{10}H_{11}Br_2ON$, übergeführt. — Die neben der Paradibromcuminsäure erhaltene *Oxypropyl-p-dibrombenzoësäure*, $C_6H_2[-C_{[4]}(-CH_3, -OH, -CH_3), -Br_{[5]}, -Br_{[2]}, -COOH_{[1]}]$, krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in Prismen, welche bei 214 bis 215° schmelzen und sich leicht in Methyl- wie Aethylalkohol und Aceton, schwer in Chloroform und siedendem Benzol, gar nicht in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroläther lösen. Ihr *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9Br_2O_3)_2Ba . 2H_2O$, bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen, das

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 1879.

Calciumsalz, $(C_{10}H_9Br_2O_3)_2Ca . 3H_2O$, ebenfalls in Wasser leicht lösliche Prismen, das *Magnesiumsalz*, $(C_{10}H_9Br_2O_3)_2Mg . 5H_2O$, feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nädelchen. Das *Silber-*, *Blei-* und das ein grünes Pulver vorstellende *Kupfersalz* sind in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Oxypropyl-p-dibrombenzoësäure in die in glänzenden, bei 92° schmelzenden Nädelchen krystallisirende *Acetyloxypropyl-p-dibrombenzoësäure*, $C_6H_2[-C(-CH_3, -OC_2H_3O, -CH_3), -Br, -Br, -COOH]$, übergeführt. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure verwandelt sich die Oxypropyl-p-dibrombenzoësäure in die *p-Propenyl-p-dibrombenzoësäure*, $C_6H_2(-C_3H_{5[4]}, -Br_{[5]}, -Br_{[2]}, -COOH_{[1]})$, welche, wie schon früher (l. c.) angegeben, ebenso wie die p-Dibromcuminsäure in triklinen Prismen krystallisirt und ebenfalls bei 149° schmilzt. Die *p-Propenyl-p-dibrombenzoësäure* ist in Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Essigsäure leicht, in Petroläther schwer und in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Entgegen der früheren (l. c.) Angabe absorbirt sie Brom in Chloroformlösung, wobei sich eine in rohem Zustande zwischen 120 und 140° schmelzende Verbindung bildet. Ihr *Baryumsalz*, $[(C_{10}H_7Br_2O_2)_2Ba]_2 . 5H_2O$, welches in Wasser leichter löslich ist wie das Baryumsalz der correspondirenden Dibromcuminsäure, krystallisirt in Nadeln, das ebenfalls leichter lösliche *Calciumsalz*, $(C_{10}H_7Br_2O_2)_2Ca . 3H_2O$, in nadelförmigen Prismen. Das Silber-, Blei- und das himmelblaue *Kupfersalz* sind in Wasser unlöslich. Das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure erhaltene *Chlorid* geht beim Behandeln mit Ammoniak in das bei 201 bis 203° schmelzende, in Alkohol, Benzol, Chloroform sehr leicht, in Aether wenig, in Petroläther fast gar nicht lösliche *Amid* über, welches Nadeln bildet. Durch Nitriren der Propenyldibrombenzoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 erhält man die *Mononitropropenyldibrombenzoësäure*, $C_6H(-C_3H_{5[4]}, -Br_{[5]}, -Br_{[2]}, -NO_2, -COOH_{[1]})$, in bei 176 bis 177° schmelzenden, in Petroläther nicht, in Benzol wenig, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslichen Nädelchen. Die früher (l. c.) beschriebene, correspondirende Nitrodibromcuminsäure schmilzt bei 199 bis 200°.

E. Feith[1]) berichtete in Ergänzung der diesbezüglichen Mittheilungen von Claus[2]) sowie von Dittrich und V. Meyer[3]) über *Abkömmlinge des Mesytilens*, zu deren Darstellung Er das aus Acetylchlorid und Mesitylen gewonnene *Acetomesitylen* als Ausgangspunkt nahm. Von der durch Oxydation des Acetomesitylens mit Kaliumpermanganat erhaltenen *Mesitylglyoxylsäure*, $(CH_3)_3C_6H_2-CO-COOH$, wurden das Baryum- und Zinksalz sowie der Methylester dargestellt. Das *Baryumsalz*, $C_{22}H_{22}O_6Ba . 3 H_2O$, enthält 3 Mol. Wasser, von denen es 2 Mol. über Schwefelsäure, das dritte bei 100° verliert, während Claus (l. c.) in dem Salze nur $2^1/_2$ Mol. davon vorfand. Das *Zinksalz*, $C_{22}H_{22}O_6Zn . 4 H_2O$, bildete glänzende Blättchen und verlor 3 Mol. Wasser über Schwefelsäure, das vierte bei 100°. Der *Methylester*, $C_{11}H_{11}O_3(CH_3)$, ist flüssig und siedet unter 100 mm Druck bei etwa 170°. Analog der Phenylglyoxylsäure[4]) zersetzt sich auch die Mesitylglyoxylsäure beim Erhitzen theilweise in Kohlenoxyd und Trimethylbenzoësäure, theilweise in Kohlensäure und Trimethylbenzaldehyd. Von der schon von Claus (l. c.) beschriebenen Trimethylbenzoësäure wurde der *Methylester*, $C_{10}H_{11}O_2(CH_3)$, dargestellt sowie in hübschen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 139 bis 140° schmelzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Der *Trimethylbenzaldehyd*, $(CH_3)_3C_6H_2CHO$, bildet ein bittermandelölartig riechendes, unter gewöhnlichem Druck zwischen 235 und 240° unzersetzt siedendes Oel. Der Aldehyd giebt mit Natriumdisulfit keine Reaction, jedoch mit fuchsinschwefliger Säure in alkoholischer Lösung, freilich erst nach längerer Zeit eine blaſsrothe Färbung, wird aber an der Luft zu Trimethylbenzoësäure oxydirt und leicht in ein Oxim nebst einem Hydrazon übergeführt. Das *Oxim*, $(CH_3)_3C_6H_2CH=NOH$, bildet kleine, verästelte, bei 127° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Es löst sich sehr leicht in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Das *Hydrazon*, $(CH_3)_3C_6H_2CH=N-NHC_6H_5$, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Aldehyd dargestellt, wird

[1]) Ber. 1891, 3542. — [2]) JB. f. 1890, 1318 ff. — [3]) Siehe diesen JB., S. 1954 ff. — [4]) JB. f. 1877, 761 ff.

in schönen, farblosen, glänzenden Kryställchen erhalten, welche aber an der Luft sehr veränderlich sind und bald zu einer weichen, harzigen Masse zerfliefsen. Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird die Mesitylglyoxylsäure zu *Mesitylglycolsäure (Trimethylmandelsäure)*, $(CH_3)_3C_6H_2-CH(OH)-COOH$, reducirt, welche aus Wasser in prächtig ausgebildeten, grofsen, wasserhellen, bei 147° schmelzenden, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Das *Silbersalz* derselben, $C_{11}H_{13}O_3Ag$, wird als amorpher, käsiger Niederschlag erhalten. Der *Methylester*, $C_{11}H_{13}O_3(CH_3)$, durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung erhalten, bildet, aus Ligroïn krystallisirt, farblose, warzenförmige, bei 92° schmelzende Krystallaggregate. Das *Chloralid*, $(CH_3)_3C_6H_2-CH(-O-, -CO-O-)CH-CCl_3$, durch Erwärmen der Säure mit Chloral dargestellt, krystallisirt aus Ligroïn in hübsch ausgebildeten, bei 125° schmelzenden, in Benzol, Chloroform und Aether leicht, in Alkohol weniger leicht löslichen Tafeln.

W. H. Perkin jun. hat gemeinsam mit J. Stenhouse[1]) Seine Untersuchungen[2]) über *Benzoylessigsäure* fortgesetzt. Sie fanden, dafs die monosubstituirten Benzoylessigsäureester, z. B. *Methylbenzoylessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5COCH(CH_3)COOC_2H_5$, durch Behandeln mit Natriumäthylat und Isobutyljodid, resp. Benzylchlorid in alkoholischer Lösung nicht analog den monosubstituirten Derivaten des Acetoëssigäthers in Disubstitutionsproducte umgewandelt werden. Dagegen verwandelt sich der Methylbenzoylessigsäure-Aethyläther (1 Mol.) beim Erhitzen mit Natriumäthylat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung und Allyljodid im Ueberschufs in *Allylmethylbenzoylessigsäure-Aethyläther*, $C(-C_6H_5CO, -CH_3, -CH_2CHCH_2)COOC_2H_5$, welcher ein farbloses, bei 243 bis 245° siedendes Oel vorstellt und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht in Benzoësäure und anscheinend Allylmethylessigsäure gespalten wird. Daneben bildet sich wahrscheinlich

---

[1]) Chem. Soc. J. 59, 996. — [2]) JB. f. 1884, 1259 ff.; f. 1885, 1512 ff. und 1515 ff.; f. 1886, 1462.

noch in geringer Menge bei 235° siedendes Methylallylacetophenon. Der schon früher [1]) beschriebene *Dibenzoylessigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5CO)_2CHCOOC_2H_5$, wird am besten derart dargestellt, dafs Benzoylessigäther (25 g) in Aether (250 g) gelöst, Natrium (3 g) in Drahtform zugegeben wird, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf, und die Masse dann mit frisch destillirtem Benzoylchlorid (19 g) versetzt wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Verdunsten des Aethers hinterbleibt der *Dibenzoylessigsäure-Aethyläther* als farbloses, krystallinisches, bei 112° schmelzendes, in Aether schwer, in siedendem Alkohol leicht, in Wasser nicht lösliches Pulver. Durch alkoholische Kalilauge wird er leicht zu Dibenzoylessigsäure verseift, welche durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung zu einem Gemisch von *Dihydroxydibenzylessigsäure*, $[C_6H_5CH(OH)]_2CHCOOH$, und *β-Phenylmilchsäure*, $C_6H_5CH(OH)CH_2COOH$, reducirt wird. Daneben bildet sich noch in geringer Menge ein neutraler, bei circa 129° schmelzender Körper, der wahrscheinlich *Diphenyltrimethylenglycol*, $C_6H_5-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-C_6H_5$, ist. Dem Säuregemisch wird die, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 91 bis 93° bildende, β-Phenylmilchsäure durch Benzol entzogen. Jene Dihydroxydibenzylessigsäure krystallisirt aus Wasser in schönen, durchsichtigen, farblosen, bei 188 bis 190° schmelzenden, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Petroläther schwer löslichen Nadeln. Beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) in concentrirt wässeriger Lösung und mit Kalihydrat (6 Mol.) im Ueberschufs geht die Dibenzoylessigsäure in das schon von L. Claisen und W. Zedel [2]) beschriebene *Phenylisoxazolon*, $C_6H_5C(=N-O, -CH_2-CO)$, über. Der Dibenzoylessigsäure-Aethyläther wird beim Behandeln mit Phenylhydrazin unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin zersetzt. — *Dibenzoylmethylessigsäure-Aethyläther*, $C(-C_6H_5CO, -C_6H_5CO, -CH_3)COOC_2H_5$, durch Behandeln der Natriumverbindung des Methylbenzoylessigsäure-Aethyläthers mit frisch destillirtem Benzoylchlorid in ätherischer Lösung dargestellt, bildet ein dickes, gelbliches, nicht

[1]) JB. f. 1885, 1513. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1220.

fest werdendes Oel und wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure und wahrscheinlich Phenyläthylketon, durch Behandeln mit Phenylhydrazin unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin gespalten. Die freie Dibenzoylmethylessigsäure zu erhalten, gelang nicht. Der durch Behandeln der Natriumverbindung des Benzoylessigäthers mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung gewonnene *Benzylbenzoylessigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5CO)CH(C_7H_7)COOC_2H_5$, stellt ein dickes, hellgelbes, nicht fest werdendes Oel vor und wird beim Behandeln mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung in *Benzylacetophenon*, $C_6H_5COCH_2(C_7H_7)$, übergeführt, welches aus Alkohol in schönen, glänzenden, farblosen, bei 70° schmelzenden, in heifsem Alkohol, Benzol und Petroläther leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Dasselbe giebt mit Hydroxylaminchlorhydrat ein in farblosen, bei 81° schmelzenden, in Alkohol, Benzol, Chloroform und heifsem Petroläther leicht, in Wasser und kaltem Petroläther schwer, in Alkalien und verdünnten Säuren nicht lösliches *Benzylacetophenonoxim*, $C_6H_5C(NOH)CH_2(C_7H_7)$, und wird durch Reduction mit Natrium in *Diphenylpropylalkohol*, $C_6H_5-CH(OH)-CH_2-CH_2-C_6H_5$, übergeführt, welcher ein dickes, farbloses, nicht fest werdendes Oel vorstellt. Bei der Reduction von Aethylbenzoylessigäther mit Natriumamalgam wird *α-Aethyl-β-phenylhydroxypropionsäure*, $C_6H_5-CH(OH)-CH(C_2H_5)-COOH$, erhalten. Dieselbe schmilzt bei 106 bis 108° und ist in Benzol, Alkohol und siedendem Wasser leicht, in Petroläther schwer löslich. Ihr *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}AgO_3$, bildet ein weifses, amorphes, in Wasser wenig lösliches Pulver. Die *α-Methyl-β-phenylhydroxypropionsäure* [1]) wird beim Erhitzen auf 280° in Kohlendioxyd, Wasser und *Allylbenzol* [2]), $C_6H_5-CH=CH-CH_3$, vom Siedepunkte 174 bis 175° gespalten. Schliefslich wurde noch Benzoylessigäther (10 g) durch Erhitzen mit Furfuraldehyd (5 g) und Eisessig im Ueberschufs auf 150° in *Furfuralbenzoylessigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5CO)C(=CH-C_4H_3O)COOC_2H_5$ (?), übergeführt und derselbe in schönen, glänzenden, bei 68° schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht,

[1]) JB. f. 1886, 1463 (α-Methyl-β-phenyl-β-oxypropionsäure). — [2]) JB. f. 1874, 393.

in Petroläther schwer löslichen, tafelförmigen Krystallen erhalten.

Wilh. Wislicenus [1]) veröffentlichte eine von Ihm gemeinsam mit W. Lang angestellte Untersuchung über den *Benzoylamidooxalessigäther (Oxalhippursäureäther) und die Benzoylamidobrenztraubensäure.* Durch Ueberführung von Natrium (5 g) in alkoholfreies Aethylat [2]), Lösen desselben unter Zusatz von Aether in Oxaläther (60 g) und Behandeln der Lösung mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von Hippursäureäther (72 g) erhielt Er den *Natriumoxalhippursäureäther*, $(COOC_2H_5-CNa-CO-COOC_2H_5)(NH-CO-C_6H_5)$, in gelblichen Kystallkrusten, welche durch Waschen mit Aether fast weifs werden. Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Wasser und heifsem Alkohol, zersetzt sich aber beim Erhitzen mit Wasser und Alkohol. Ihre wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen beim Erwärmen sich unter Spiegelbildung schwärzenden Niederschlag. Durch Ansäuern der wässerigen Lösung der Natriumverbindung wurde *Oxalhippursäure-Aethyläther (Benzoylamidooxalessigäther)*, $(COOC_2H_5-CH-CO-COOC_2H_5)(NH-CO-C_6H_5)$, als weifser, öliger Niederschlag gewonnen, der aus Aether in feinen, weifsen, büschelartig verbundenen Nädelchen krystallisirt, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Der Oxalhippursäureäther schmilzt in frischem Zustande bei 73 bis 74°, löst sich leicht in heifsem Wasser, heifsem Benzol, Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid giebt seine alkoholische Lösung eine rothbraune Färbung. Eine *Verbindung*, $C_{13}H_{11}NO_5$, welche aus dem Oxalhippursäureäther durch Alkoholaustritt entstanden war, wurde einmal aus den ätherischen, beim Ausschütteln des Oxalhippursäureäthers erhaltenen Lösungen in gelben, bei 164°, unter vorherigem Zusammensintern, sowie Zersetzung schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer, in Ligroïn nicht löslichen Blättchen gewonnen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung; die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid

[1]) Ber. 1891, 1757. — [2]) JB. f. 1888, 1697.

roth. Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Oxalhippursäureäther beim Vermischen der ätherischen Lösungen beider Verbindungen unter starker Erwärmung und Wasseraustritt zu dem *Phenylhydrazon des Oxalhippursäureäthers*, $COOC_2H_5CH[-NH-CO-C_6H_5, -C(=N-NHC_6H_5, -COOC_2H_5)]$, welches glänzende, bei 133 bis 134° schmelzende Kryställchen bildet. Die Lösung dieser Verbindung in kalter, concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchlorid tief violettroth gefärbt. Beim Kochen mit Eisessig geht das Hydrazon in das um 1 Mol. Alkohol ärmere *Pyrazolonderivat*, $C_6H_5-N(-N=\overset{\frown}{C}-COOC_2H_5, -CO-\overset{\frown}{C}H-NH-COC_6H_5)$, über, welches hellgelbe, bei 194 bis 195° schmelzende Krystalle bildet. Eisenchlorid färbt die Lösung dieses Körpers in concentrirter Schwefelsäure nicht. Durch Kochen mit überschüssiger, wässeriger Natronlauge wird das Pyrazolonderivat zu der entsprechenden *Säure*, $C_6H_5-N(-N=\overset{\frown}{C}-COOH, -CO-\overset{\frown}{C}H-NH-COC_6H_5)$, verseift, welche in schwach gelblich gefärbten, feinen, verfilzten, unter Zersetzung nicht scharf bei 185 bis 190° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Die Säure löst sich in Alkohol, Benzol und Sodalösung, ist dagegen in Wasser, Aether und Ligroïn schwer löslich. — Der Oxalhippursäureäther zerfällt beim Behandeln mit Alkali leicht in Oxalsäure, Hippursäure und Alkohol, die Natriumverbindung desselben ferner schon beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung in Hippursäureäther und Oxalsäure; beim Behandeln mit rauchender Salzsäure in gewöhnlicher Temperatur spaltet sich dieser Oxalester dagegen in Kohlensäure, Alkohol und die *Benzoylamidobrenztraubensäure*, $COOH-CO-CH_2-NH-CO-C_6H_5$, welche durch Krystallisiren aus Aether in weifsen, flockigen Massen erhalten wird. Beim schnellen Erhitzen schmilzt die letztere bei 195° unter Zersetzung und Gasentwickelung, nach langsamem Erhitzen tritt die Zersetzung schon bei 190° bis 192° ein. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, von Sodalösung wird sie unter Kohlensäureentwickelung aufgenommen. Die wässerige Lösung der Benzoylamidobrenztraubensäure reagirt sauer und giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen starken Niederschlag. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen der

in Rede stehenden Säure intensiv blaugrün gefärbt. Essigsaures Kupfer wird in der Wärme von derselben reducirt, ebenso Fehling'sche Lösung, und auch das weifse, unlösliche Silbersalz der Säure zersetzt sich beim Erwärmen unter Schwarzfärbung. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure wird Benzoësäure aus derselben abgespalten, doch gelang es nicht, aus den Zersetzungsproducten daneben Amidobrenztraubensäure zu isoliren.

Wilhelm Wislicenus und W. Sattler[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Vereinigung von Oxaläther mit Aniliden*. Bei der Einwirkung von *Acetanilid* auf Oxaläther wurde folgendermafsen verfahren: Aus 15 g Natrium wurde alkoholfreies Natriumäthylat[2]) bereitet, dasselbe mit Benzol übergossen und durch Zusatz von 100 g Oxaläther in Lösung gebracht. Die hierbei sich ausscheidende Natriumverbindung, das *Natriumäthoxalacetanilid*, $(CO{-}COOC_2H_5)(CHNa{-}CO{-}NHC_6H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirten, farblosen, langgestreckten Täfelchen, löst sich langsam in kaltem Wasser auf und wird beim Erwärmen mit diesem schnell zersetzt. Seine wässerige Lösung giebt mit Kupfersulfat und mit salzsaurem Phenylhydrazin Niederschläge. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus der gleichen Lösung dieser Natriumverbindung *Aethoxalacetanilid*, $(CO{-}COOC_2H_5)(CH_2{-}CO{-}NHC_6H_5)$, aus, welches in Aether, Alkohol, Benzol und Alkalien sehr leicht, in Ligroïn schwerer, in Wasser gar nicht löslich ist und unter vorherigem Erweichen bei 87 bis 88° schmilzt. Beim Erhitzen über 130° tritt Gasentwickelung und Rothfärbung ein. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt die Verbindung unter Abscheidung von Anilin und Bildung von Oxalsäure. — Neben dem farblosen Natriumäthoxalacetanilid findet sich in dem Einwirkungsproduct von Acetanilid und Natriumäthylat auf Oxaläther noch eine gelbe Verbindung, welche beim Extrahiren der aus der Benzollösung ausgeschiedenen Natriumverbindungen mit Alkohol ungelöst zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wird sie in sehr feinen,

---

[1]) Ber. 1891, 1245. — [2]) JB. f. 1888, 1697, Anm. [4]).

intensiv orange gefärbten Krystallnädelchen erhalten. Sie ist nach der Formel $C_{10}H_6NO_3Na$ zusammengesetzt und ist wahrscheinlich als *Natriumoxalessigsäureanil*, (CO–CO–CHNa–CO–)NC_6H_5, aufzufassen. — Schliefslich wurde noch eine *Xanthoxalanil* genannte Verbindung als Hauptproduct aus dem Einwirkungsproduct von Acetanilid und Natriumäthylat auf Oxaläther abgeschieden, indem die zuerst erhaltene Benzollösung direct mit so viel Wasser geschüttelt wurde, dafs eine Trennung in zwei Schichten erfolgte. Die wässerige, gelb gefärbte Lösung schied nach dem Ansäuern das Xanthoxalanil anfangs als gelbes Oel ab, welches beim Erwärmen in der sauren Lösung rasch zu kleinen, gelben Krystallblättchen erstarrte. Neben diesem Xanthoxalanil fand sich in geringer Menge noch das bei 231 bis 232° schmelzende, zuerst von Reifsert[1]), sodann von Michael[2]) und später noch von W. Wislicenus und Spiro[3]) erhaltene Anilidomaleïnsäureanil. Aus viel siedendem Oxaläther umkrystallisirt bildet das Xanthoxalanil mikroskopische, schöne, rhombische Blättchen, welche sich oberhalb 250° zersetzen. Beim Erhitzen mit Alkalien spaltet es sich in Anilin, Oxalsäure und flüchtige organische Säuren. In concentrirter und in rauchender Schwefelsäure löst das Xanthoxalanil sich mit intensiv rothgelber Färbung. — Ebenso wie das Acetanilid verhält sich auch das *Acet-p-toluidid* gegen Oxaläther. Die wässerige Lösung der hier entstehenden Natriumverbindung scheidet beim Ansäuern *Aethoxalacet-p-toluidid*, (CO–COOC$_2$H$_5$)[CH$_2$–CO–NHC$_6$H$_4$(CH$_3$)], ab, welches aus Benzol in schwach gelblich gefärbten, glänzenden, bei 134 bis 135° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslichen Blättchen krystallisirt. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prächtige, rothviolette Färbung. Das ganz analog dem Xanthoxalanil auch hier noch entstehende *Xanthoxaltoluidil*, welches das Hauptproduct der Reduction bildet, wird in mikroskopischen, bei 259° schmelzenden Blättchen erhalten und zeigt es genau dasselbe Verhalten

---

[1]) JB. f. 1886, 1500 f. — [2]) Daselbst, S. 1293 f. — [3]) JB. f. 1890, 1441 f.

gegen Lösungsmittel, wie das Xanthoxalanil. — Ferner wurde noch in ganz analoger Weise durch Einwirkung von *Aethylacetanilid* auf Oxaläther das *Aethoxaläthylacetanilid*, $(CO-COOC_2H_5)[CH_2-CO-N(C_2H_5)C_6H_5]$, gewonnen, welches am besten durch Zersetzen seiner *Kupferverbindung*, welche feine, hellgrüne, bei 137 bis 139° schmelzende Nädelchen vorstellt, rein erhalten wird. Es bildet grofse, glänzende, schiefe, bei 67 bis 69° schmelzende, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser lösliche Prismen. Seine alkoholische Lösung giebt eine prachtvoll dunkelrothe Eisenchloridreaction. Fremde Producte wurden bei der Darstellung des Aethoxaläthylacetanilids nicht erhalten. — Bei der analogen Einwirkung von *Propionanilid* auf Oxaläther liefs sich endlich eine Verbindung von der Formel $C_{11}H_9NO_3$ erhalten, welche von den Genannten für *Oxalpropionsäureanil* oder für *Methyloxalessigsäureanil* gehalten wird. Der (weifse) Körper schmilzt bei 191 bis 192° unter Gelbfärbung, ist in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether leicht, in Kalilauge theilweise mit gelber Farbe, in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer löslich. Mit Eisenchlorid giebt seine alkoholische Lösung eine schmutzig braunrothe Färbung.

Ferd. Tiemann [1]) weist in einer Berichtigung darauf hin, dafs die von A. Wurm [2]) als *Benzenylamidoximoxalsäure*, $C_6H_5C(=NO-CO-COOH, NH_2)$, beschriebene Verbindung das *Oxalat* des *Benzenylamidoxims* von der Formel $C_6H_5C(=NOH)-NH_2 . C_2H_2O_4$ sei.

Derselbe [3]) hat folgende der von Ihm und K. U. Matsmoto [4]) dargestellten Veratroylcarbonsäure entsprechende Ketonsäure der Vanillinreihe, die *Vanilloylcarbonsäure (p-Oxy-m-methoxybenzoylcarbonsäure)*, $C_6H_3(-COCOOH_{[1]}, -OCH_{3[3]}, -OH_{[4]})$, aus dem Vanillin isolirt. Die Trennung dieser Vannilloylcarbonsäure von dem Vanillin gelingt durch Schütteln der ätherischen Lösung der beiden Verbindungen mit Wasser, in welchem Magnesiumcarbonat vertheilt ist; die Vanilloylcarbonsäure geht dabei als

---

[1]) Ber. 1891, 436. — [2]) JB. f. 1889, 1765 ff. — [3]) Ber. 1891, 2877. — [4]) JB. f. 1878, 788 f.

Salz in die wässerige Lösung über, woraus sie durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt resp. mit Aether extrahirt wird. Sie krystallisirt aus Benzol in wasserhellen, Krystallbenzol enthaltenden Prismen, welche an der Luft schnell verwittern, schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 133 bis 134°, löst sich mit gelber Farbe leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn. Als α-Ketonsäure ist sie gegen Wasser, Alkalien und Säuren ziemlich beständig, zerfällt aber beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und Vanillin. Die Doppelverbindung der Vanilloylcarbonsäure mit saurem schwefligsaurem Natrium ist in Wasser ebenso leicht, in Alkohol aber schwerer löslich als die entsprechende Doppelverbindung des Vanillins. Das letztere und die Vanilloylcarbonsäure können demnach auch durch fractionirte Fällung der wässerigen Lösungen ihrer *Disulfitverbindungen* durch Alkohol von einander getrennt werden.

G. Goldschmiedt[1]) untersuchte im Anschlufs an die von Ihm und L. Egger studirte Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäure-Aethyläther[2]) die *Einwirkung von Aceton und Acetophenon auf Opiansäure*, wobei Er nach der Methode von J. G. Schmidt[3]) und Claisen[4]) verfuhr. Er erhielt durch 24stündige Einwirkung einer 10procentigen Lösung von Natronhydrat (30 ccm) auf eine Lösung von Opiansäure (10 g) und Aceton (6 g) in Wasser (750 g) bei Zimmertemperatur und Ansäuern mit Salzsäure nach den Gleichungen: I. $2\,C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{23}H_{22}O_9 + 2\,H_2O$, II. $C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{13}H_{14}O_5 + H_2O$ zwei Verbindungen, von denen diejenige, welche die Formel $C_{23}H_{22}O_9$ hat, sich nur in geringer Menge bildet, bei 151° schmilzt und in Alkohol schwerer löslich ist als die das Hauptproduct der Einwirkung bildende, bei 117° schmelzende Verbindung $C_{13}H_{14}O_5$. Die bei 151° schmelzende *Verbindung* $C_{23}H_{22}O_9$ krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden, verfilzten, weifsen Nadeln, löst sich schwer in kalter, leicht in kochender Kalilauge,

---

[1]) Monatsh. Chem. 12, 474. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1897. — [3]) JB. f. 1880, 703 f.; f. 1881, 625. — [4]) JB. f. 1881, 624; f. 1884, 1049.

nicht in kalter, wohl aber in heifser Natriumcarbonatlösung, und besitzen diese Lösungen intensiv gelbe Farbe. Brom wirkt in ätherischer Lösung auf die Verbindung nicht ein. Der bei 117° schmelzende *Körper*, $C_{18}H_{14}O_5$, wird aus verdünntem Alkohol in sehr kleinen, weifsen, nadelförmigen, manchmal in kugelförmigen Aggregaten anschiefsenden Kryställchen erhalten, welche gegen Kalilauge, Natriumcarbonat und Brom das gleiche Verhalten zeigen wie die Verbindung $C_{23}H_{22}O_9$. — In analoger Weise wurde Opiansäure (10 g) mit Acetophenon (8 g) in Wasser (750 g) gelöst, mit 10procentiger Natronhydratlösung (30 ccm) versetzt, 24 Stunden bei Zimmertemperatur beiseite gestellt, mit Salzsäure versetzt und so nach der Gleichung $C_{10}H_{10}O_5 + C_8H_8O = C_{18}H_{16}O_5 + H_2O$ eine *Verbindung* $C_{18}H_{16}O_5$ in schönen, glänzenden, bei 127 bis 128° schmelzenden Blättchen erhalten, welche sich ebenfalls in kalter Alkali- oder Alkalicarbonatlösung nicht, wohl aber beim Kochen darin löst, wobei der Geruch nach Acetophenon auftritt.

G. Goldschmiedt und L. Egger[1]) untersuchten *die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäure-Aethyläther*, um festzustellen, ob das Cyansalz hier die Bildung eines Benzoïns veranlassen, oder in anderem Sinne einwirken würde. Sie fanden, dafs letzteres der Fall sei. 5 g Opiansäure-Aethyläther vom Schmelzpunkte 92° wurden mit 5 g bei 100° getrocknetem Cyankalium innig verrieben und mit 50 bis 60 g absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang am Rückflufskühler gekocht. Die breiige Masse wurde filtrirt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, mit siedendem Wasser behandelt und derart eine gelbe Verbindung erhalten, welche sich als *Tetramethoxyldiphtalyl*, $C_{20}H_{16}O_8$, erwies. Diese Substanz ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Aceton so gut wie unlöslich, in Eisessig und Chloroform sehr schwer, in heifsem Phenol reichlich löslich. Sie bildet äufserst feine Nädelchen, welche durch eine sehr lebhafte gelbe Farbe und eine prächtige, grünliche, an Uranglas erinnernde Fluorescenz ausgezeichnet sind. Die gleiche Fluorescenz zeigen

[1]) Monatsh. Chem. 12, 49; Wien. Akad. Ber. 100 (II b), 61.

auch die Lösungen in Chloroform und Eisessig. Das Tetramethoxyldiphtalyl ist sublimirbar, beim Erhitzen bleibt es bis 300° unverändert, färbt sich beim weiteren Erhitzen dunkel und schmilzt erst bei einer viel höheren Temperatur. In der Kälte wird es von concentrirten Alkalilösungen nicht verändert, beim Kochen mit alkoholischem Kali oder sehr concentrirter, wässeriger Kalilauge geht es mit gelber Farbe in Lösung. Beim Uebergiefsen einer sehr geringen Menge des Tetramethoxyldiphtalyls mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe; diese Lösung zeigt eine sehr starke, gelbrothe Fluorescenz; beim längeren Stehen oder Erwärmen färbt sich dieselbe bordeauxroth. Versetzt man aber die rothgelbe Lösung mit einer Spur Salpetersäure, so färbt sie sich successive grün, prachtvoll indigblau, violett und schliefslich feurigroth. Wasser fällt aus der schwefelsauren Lösung einen gelben Niederschlag. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf obige Diphtalylverbindung wurde ein *Tetraoxydiphtalyl*, $C_{16}H_8O_8$, erhalten, welches aus Essigäther in gelben, mikroskopischen Nadeln krystallisirt, bei 300° noch nicht schmilzt, aber bei dieser Temperatur schwarz zu werden anfängt. Es ist in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Xylol nur spurenweise, in Aceton, Amylalkohol wie Essigäther sehr schwer löslich und giebt mit verdünntem Ammoniak eine tief dunkelgrüne Färbung, welche beim Sättigen des letzteren mit Salzsäure in ein prächtiges Lila umschlägt. Mit concentrirter Kalilauge übergossen färbt es sich roth und giebt beim Verdünnen mit Wasser eine blaugrüne, einen grünen Niederschlag absetzende Lösung. In verdünnter Kalilauge löst es sich sofort mit grüner Farbe, seine Lösung in kohlensaurem Natrium läfst einen braunen, flockigen Körper niederfallen. Mit Schwefelammonium entsteht daraus ein in prächtigen, orangegelben Nadeln krystallisirender Körper. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali verwandelt sich das Tetramethoxyldiphenyl in *Tetramethoxyldiphtalylsäure*, $C_{20}H_{18}O_{10}$, welche weifse, rhombische Blättchen bildet, bei 220° sich zu zersetzen anfängt und erst bei 270° schmilzt. Die Säure ist kaum in Wasser, leicht jedoch löslich in Alkohol und Aceton; sie löst sich leicht und mit gelber Farbe

in wässerigen Alkalien sowie unter Kohlensäureentwickelung in kohlensauren Alkalien. Ihre ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitratlösung in der Hitze. In concentrirter Schwefelsäure löst die Säure sich mit zuerst hellgrüner, dann rothgelber und endlich bordeauxrother Farbe; diese Lösung zeigt intensiv rothe Fluorescenz. Beim Zusatz ferner von Salpetersäure zu derselben erfolgt ein plötzlicher Farbenumschlag, zuerst in ein prächtiges Grün und dann in Roth. Ihr *Baryumsalz*, $C_{20}H_{16}O_{10}Ba . 3H_2O$, bildet orangegelbe, stark glänzende Krystalle. Das durch Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhaltene *Dihydrazon*, $C_{32}H_{30}N_4O_8$, erscheint in schön orangegelb gefärbten, amorphen Flocken, welche sich bei circa 90° unter heftiger Gasentwickelung zersetzen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich die Tetramethoxyldiphtalylsäure in Hemipinsäureanhydrid, welches in feinen, weifsen Nadeln sublimirt, und in zurückbleibendes Tetramethoxyldiphtalyl (S. 1897). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Ueberschufs wird letzterer Körper nur zum Theil in obige Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$, der Hauptsache nach in eine *Tetramethoxylbenzhydroltricarbonsäure*, $C_{20}H_{20}O_{11}$, übergeführt, welche harte, bei 140° schmelzende Krystallaggregate bildet, sich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und ebenso in Alkalien löst, Carbonate zersetzt, sowie mit concentrirter Schwefelsäure eine prachtvolle Scharlachrothfärbung giebt. Deren *Baryumsalz*, $(C_{20}H_{17}O_{11})_2Ba_3 . 5H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden, feinen, in Wasser äufserst leicht löslichen Nadeln. Beim Schmelzen mit Kali giebt das Tetramethoxyldiphtalyl die *Säure* $C_{30}H_{18}O_{10}$, welche selbst durch schmelzendes Kali in die von Wegscheider[1]) beschriebene Methylnorhemipinsäure übergeführt wird. — In dem bei der Einwirkung von Cyankalium auf den Opiansäure-Aethyläther erhaltenen alkoholischen Filtrate vom Tetramethoxyldiphtalyl wurde schliefslich noch das Vorhandensein des bei 71° schmelzenden, bereits von Wegscheider[2]) beschriebenen, neutralen Hemipinsäure-Aethyläthers und eines bei 204° schmelzenden Körpers nachgewiesen, welcher schöne,

---

[1]) JB. f. 1876, 809; f. 1882, 927 ff. — [2]) JB. f. 1890, 1879 f.

farblose Krystalle bildet sowie als ein *Tetramethoxylhydrodiphtalyl* von der Formel $C_{20}H_{18}O_8$ erkannt wurde.

A. Bistrzycki[1]) berichtete über die *Einwirkung von o-Diaminen auf o-Aldehydobenzoësäuren.* Im Verfolg Seiner Untersuchungen[2]) über die Einwirkung von Opiansäure auf o.-Diamine erhielt Er mittelst einer solchen (2 Mol.) Säure aus m-p-Toluylendiamin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung die *Toluylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}N_2O_4$, welche aus Essigsäure in kleinen, weifsen Nadeln krystallisirt, die nach schnellem Erhitzen sich bei 234° unter Gelbfärbung zersetzen. Die Säure löst sich in der Hitze leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Ligroïn. Sie löst sich ferner in verdünnten Lösungen der Alkalien und Alkalicarbonate und ebenso in verdünnten Mineralsäuren; sie gleicht darin der aus Phtalaldehydsäure und Toluylendiamin erhaltenen Toluylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure (l. c.), welcher sie auch in der Zusammensetzung entspricht. Sie besitzt also gleichzeitig den Charakter einer Säure und einer Base. Von ihren Metallsalzen wurde das *Calciumsalz*, $(C_{17}H_{15}N_2O_4)_2Ca$, durch Zusatz von Calciumchlorid zu der heifsen, schwach ammoniakalischen Lösung der Säure als weifser, auch in heifsem Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten. — Die in analoger Weise aus Opiansäure und m-Brom-m-p-toluylendiamin gewonnene *Bromtoluylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure*, $C_{17}H_{15}N_2O_4Br$, krystallisirt in kleinen, flachen, weifsen Nadeln, welche sich, zu eigenthümlichen, warzenförmigen Aggregaten vereint, fest an die Wandungen des Gefäfses ansetzen. Sie schmilzt unter Gelbfärbung und gleichzeitiger Zersetzung bei 240° und ist noch schwieriger löslich als die nicht bromirte Säure, welcher sie in ihrem sonstigen Verhalten gleicht. Die von der Phtalaldehydsäure und der Opiansäure sich ableitenden Amidin-o-carbonsäuren zeigen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein bemerkenswerthes Verhalten, sie lösen sich darin mit intensiv gelber Farbe und aus der erkalteten Lösung scheidet sich ein schwerer, gelber

---

1) Ber. 1891, 627. — 2) JB. f. 1888, 1966 ff.; f. 1890, 1829 f.

Körper ab, welcher durch Austritt eines Moleküls Wasser aus der zugehörigen Amidincarbonsäure entstanden ist. Die auf diese Weise aus der Toluylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure erhaltene *Verbindung* von der Formel $C_{17}H_{14}N_2O_3$ krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in prächtigen, feinen, schwefelgelben, bei 228° unter vorherigem Erweichen schmelzenden Nädelchen und ist in heifsem Eisessig, Chloroform, Aceton, Benzol und Alkohol leicht, in Aether wenig, in Ligroïn gar nicht löslich. Ihre Benzollösung fluorescirt grün. In concentrirter, kalter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit orangegelber Farbe. Indem die auf solche Weise aus Phtalaldehydsäure und o-Phenylendiamin erhaltene Verbindung „*Phenylenphtalamidon*" benannt wird, erhält die hier beschriebene, aus Opiansäure und Toluylendiamin gewonnene Verbindung den Namen „*Toluylendimethoxyphtalamidon*".

O. Allendorf[1]) veröffentlichte im Anschlufs an die Arbeiten von Liebermann[2]) über Opiansäure und von Racine[3]) über *Phtalaldehydsäure* eine Untersuchung über die letztere Säure. Während Liebermann beim Behandeln der Opiansäure in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin zu dem Hemipinimid resp. Opianoximsäureanhydrid gelangte, und Racine bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalaldehydsäure in wässeriger Lösung Benzaldoxim-o-carbonsäure erhalten hatte, gelang es Allendorf durch Behandeln von Phtalaldehydsäure (4 g) mit salzsaurem Hydroxylamin (2,2 g) in einer Lösung von 80procentigem Alkohol (12 g) in der Kälte das dem Opianoximsäureanhydrid[3]) analog constituirte *Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid*, $C_6H_4(-CO-\overline{O, -CH=N})$, in weifsen Krystallen zu gewinnen. Beim Schmelzen verhält sich die Verbindung genau wie das Opianoximsäureanhydrid, sie lagert sich beim schnellen Erhitzen auf 120° sofort in das isomere Phtalimid um, beim langsamen dagegen schmilzt sie bei 187°, wird dann wieder fest und schmilzt nun abermals erst bei 225 bis 228°, dem Schmelzpunkte des *Phtalimids*. Das Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid geht hier-

[1]) Ber. 1891, 2346. — [2]) JB. f. 1886, 1481 ff. — [3]) JB. f. 1887, 2030 ff. — [3]) JB. f. 1886, 1484.

nach also bei 120° in eine *isomere*, bei 187° schmelzende Verbindung über, welche aber wie jene unbeständig ist, resp. sich bei noch höherer Temperatur in das gewöhnliche Phtalimid umwandelt. Dieses Zwischenproduct zwischen dem Oximanhydrid und dem Phtalimid (welches vielleicht das zweite Phtalimid ist, aber auch als o-Cyanbenzoësäure, $C_6H_4(-COOH, -C{\equiv}N)$, aufgefafst werden kann, und nach den Angaben von Kubara [1]) ferner durch Behandeln von Phtalylchlorid mit wässerigem Ammoniak erhalten werden konnte) unterscheidet sich von dem Oximsäureanhydrid durch seine fast vollkommene Unlöslichkeit in Benzol, von dem Phtalimid durch seine leichtere Löslichkeit in kalter Sodalösung. Beim Kochen der alkoholischen Lösung der Phtalaldehydsäure mit Hydroxylamin wurde analog dem Verhalten der Opiansäure gegen Hydroxylamin in der Wärme direct Phtalimid erhalten. Dagegen liefs sich die der Benzaldoxim-o-carbonsäure correspondirende Oximsäure in der Opianylreihe nicht gewinnen, da bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf *Opiansäure* in wässeriger Lösung nicht die erwartete Opianoximsäure, sondern das Opianoximsäureanhydrid (l. c.) entstand. Weiterhin untersuchte Allendorf im Anschlufs an die Arbeit von A. Bistrzycki [2]) über Opiansäurehydrazone die Einwirkung von symmetrischen und asymmetrischen Hydrazinen auf *Phtalaldehydsäure.* Durch Behandeln von dieser letzteren (1 Mol.) in wässeriger Lösung mit Natriumacetat (1 Mol. krystallisirtes Salz) und as. Diphenylhydrazinchlorhydrat in heifser, concentrirter, wässeriger, mit einer Spur Salzsäure versetzter Lösung erhielt Er *Diphenylhydrazonphtalaldehydsäure*, $C_6H_4[-COOH, -CH{=}N-N(C_6H_5)_2]$, in glänzenden, gelben, bei 187° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und heifsem Benzol leicht, in Wasser und Ligroïn nicht löslichen, abgestumpften Prismen. Das *Calciumsalz*, $(C_{20}H_{15}N_2O_2)_2Ca$, ist ein gelber Niederschlag. Hydrazobenzol (1 Mol.) wirkt auf Phtalaldehydsäure (1 Mol.) in heifser, concentrirter, alkoholischer Lösung unter Bildung von *Phtalidylhydrazobenzol*, $C_6H_4[-CO-O, -CH-N(C_6H_5)-NH(C_6H_5)]$, welches aus Alkohol in glänzenden, bei 150° sich röthenden, bei

[1]) JB. f. 1881, 800 ff. — [2]) JB. f. 1888, 1966 ff.

202 bis 203° schmelzenden, in heifsem Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform leicht, in absolutem Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Wasser und Ligroïn gar nicht löslichen Nadeln krystallisirt. *Benzidylphtalaldehydsäure*, $C_6H_4[-COOH, -CH=N-C_6H_4]$ $-[C_6H_4-N=CH-, COOH-]C_6H_4$, wurde beim Kochen von Phtalaldehydsäure (2 Mol.) und Benzidin (1 Mol.) in wässeriger Lösung gewonnen. Sie zersetzt sich bei 290°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen in heifsem Nitrobenzol, in kalter Sodalösung und in verdünnten Aetzalkalien. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit gelber, bald in braunroth übergehender Farbe auf. as. Methylphenylhydrazin und Phtalaldehydsäure, in concentrirter, alkoholischer Lösung zusammen gekocht, geben bei 167° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Ligroïn und verdünntem Alkohol schwer, in absolutem Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Aether und Aceton leicht lösliche *Methylphenylhydrazonphtalaldehydsäure*, $C_6H_4[-COOH,$ $-CH=N-N(C_6H_5, CH_3)]$. Das von Fischer und Knoevenagel[1]) dargestellte s-Allylphenylhydrazin giebt mit Phtalaldehydsäure gekocht eine *Allylphenylhydrazonphtalaldehydsäure*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, welche aus Alkohol in glänzenden, gelben, bei 160° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Ligroïn wenig, in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform sowie in verdünnten, wässerigen Lösungen der Alkalien und Alkalicarbonate leicht löslichen Nadeln krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit leichter Rothfärbung. *Acetylphenylhydrazonphtalaldehydsäure*, $C_{16}H_{14}N_2O_3$, endlich wurde durch Kochen äquimolekularer Mengen von Phtalaldehydsäure und Acetylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in körnigen, bei 191° schmelzenden, in Aether und Ligroïn fast unlöslichen, in heifsem Wasser ziemlich, in Alkohol, Aceton, Chloroform und heifsem Benzol leicht löslichen Krystallen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter schwacher Gelbfärbung. Die Versuche zeigen, dafs die Reactionen der substituirten Hydrazine auf o-Aldehydobenzoësäuren in verschiedener

---

[1]) JB. f. 1887, 1173 ff.

Richtung verlaufen. Das Phenylhydrazin selbst reagirt auf diese Säuren unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und Inanspruchnahme der Aldehyd-, wie der Säuregruppe, wobei sich ein neuer „Ring" bildet. Die secundären, unsymmetrischen Hydrazine RR'N $-NH_2$ wirken auf die genannten Säuren nur unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser ein, bei dessen Bildung allein die Aldehydgruppe betheiligt ist. Die entstehenden Verbindungen sind Säuren. Die secundären, symmetrischen Hydrazine RNH–NHR' endlich verhalten sich den Aldehydbenzoësäuren gegenüber verschieden. Entweder wirken sie, wie das Hydrazobenzol, auf die desmotrope Form der Säure unter Bildung neutraler Producte, oder sie reagiren, wie das Allylphenylhydrazin, auf die ursprüngliche Form der Säure unter Bildung von Hydrazoïnsäuren. — Schliefslich theilte Allendorf[1]) noch mit, dafs es W. H. Perkin jun.[2]) gelungen ist, das bisher fehlende eigentliche Oxim der Opiansäure darzustellen, und hieran anschliefsend stellt Er die jetzt bei der Phtalaldehydsäure und der correspondirenden Opiansäure, sowie der mit der letzteren isomeren Pseudoopiansäure bekannten Parallelreihen von Oximen und deren Anhydroproducte tabellarisch zusammen.

C. Gräbe und A. Landriset[3]) wiesen in einer Notiz über die *Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehydsäure* darauf hin, dafs beim einstündigen Erhitzen von Phtalaldehydsäure-Aethyläther (2,5 g) mit Cyankalium (0,5 g) und 90procentigem Alkohol *Diphenyl* gebildet und dasselbe auf diese Weise in völlig farblosem Zustande erhalten wird. Beim Erhitzen von Phtalaldehydsäure in wässeriger Lösung mit Cyankalium wird dagegen eine *o-Benzoïndicarbonsäure*, $COOH-C_6H_4-CO-CH(OH)-C_6H_4-COOH$, gebildet, welche in kaltem Wasser und Aether unlöslich, in heifsem Wasser nur wenig löslich ist, und sich beim Erhitzen auf 112° zersetzt.

A. Holt[4]) führte einige von Elfeldt und Brunck angefangene Arbeiten über *Versuche zur Stereochemie der Erukasäure*

[1]) Ber. 1891, 3264. — [2]) JB. f. 1890, 2085. — [3]) Ber. 1891, 2296. — [4]) Daselbst, S. 4120.

und Brassidinsäure zu Ende. Von Halogenadditionsproducten der Erukasäure und Brassidinsäure sind bis jetzt dargestellt: das bei 42 bis 43° schmelzende Erukasäuredibromid von Otto[1]), und das bei 54° schmelzende Brassidinsäuredibromid von Haufsknecht[2]). Ferner erhielt dieser Letztere aus dem Erukasäuredibromid durch Entziehung von 1 Mol. Bromwasserstoff eine als Monobromerukasäure bezeichnete Verbindung, und Brunck stellte aus dem Brassidinsäuredibromid das in schweren, glänzend weifsen, bei 41,5° schmelzenden, leicht verfilzenden Nadeln krystallisirende Monobromsubstitutionsproduct $C_{22}H_{41}BrO_2$ dar. Der von Holt aus demselben erhaltene *Methylester*, $C_{23}H_{43}BrO_2$, welcher als *Monobromerukasäure-Methyläther* aufgefafst werden mufs, schmilzt bei 18 bis 19°. Die Dichloride der Eruka- und Brassidinsäure wurden von Letzterem durch Einleiten von Chlor in die mit Kältemischung abgekühlte Chloroformlösung der Säuren dargestellt. Das so erhaltene *Erukasäuredichlorid*, $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$, bildet bei 46° schmelzende, weifse, atlasglänzende Blättchen. Der *Erukasäuredichlorid-Methyläther*, $C_{21}H_{41}Cl_2{-}COOCH_3$, schmilzt bei 30,5°. Das *Brassidinsäuredichlorid*, $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$, krystallisirt in atlasglänzenden, bei 65° schmelzenden Blättchen. Der *Brassidinsäuredichlorid-Methyläther*, $C_{21}H_{41}Cl_2{-}COOCH_3$, schmilzt bei 42,5°. Beide Dichloride sind unlöslich in Wasser und kaltem verdünnten (60procentigem) Alkohol, dagegen in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder von Natrium und Alkohol werden die Erukasäure und die Brassidinsäure nicht reducirt, ferner lagern sie sich nicht dabei in einander um. Auch die Dibromide und Dichloride der Eruka- und Brassidinsäure bilden beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Natrium und Alkohol die Ausgangssäuren zurück, und eine Umlagerung in die Isomeren findet dabei nicht statt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Ueberschufs werden die Dichloride resp. Dibromide der Eruka- und Brassidinsäure unter Entziehung von einem Molekül Halogenwasserstoff in die Monochlor- resp. Monobromderivate umgewandelt. Dabei entsteht aber

[1]) JB. f. 1865, 326 ff. — [2]) JB. f. 1866, 339 f.

aus dem Brassidinsäuredichlorid die, eine krümelige Krystallmasse vom Schmelzpunkte 37,5° bildende *Monochlorerukasäure*, $C_{22}H_{41}ClO_2$, und ebenso aus dem Brassidinsäuredibromid die bei 41,5° schmelzende *Monobromerukasäure*, $C_{22}H_{41}BrO_2$. Beide liefern beim Behandeln mit Natrium und Alkohol Erukasäure. Die auf gleiche Weise aus dem Erukasäuredichlorid gewonnene *Monochlorbrassidinsäure*, $C_{22}H_{41}ClO_2$, wird als körnige Krystallmasse vom Schmelzpunkte 42° erhalten. Die analog aus dem Erukasäuredibromid dargestellte *Monobrombrassidinsäure*, $C_{22}H_{41}BrO_2$, schmilzt bei 34°. Beide Verbindungen geben beim Behandeln mit Natrium und Alkohol Brassidinsäure. Demnach gehen die aus den Halogenadditionsproducten der Erukasäure erhaltenen Monohalogensäuren in Brassidinsäure über, und sind daher als Monohalogenbrassidinsäuren aufzufassen. Ebenso geben die aus den Halogenadditionsproducten der Brassidinsäure erhaltenen Monohalogensäuren in Erukasäure über, sie müssen folglich als Monohalogenerukasäuren bezeichnet werden. Schliefslich fand Derselbe noch, dafs gemäfs den Angaben von Haufsknecht[1]) das Erukasäuredibromid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° in *Behenolsäure* übergeführt wird. Dagegen giebt das Brassidinsäuredibromid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° Monobromerukasäure, und erst wenn es mit letzterem Reagens auf 220 bis 230° erhitzt wurde, wurde es ebenfalls in Behenolsäure umgewandelt. Ebenso lieferte das Erukasäuredichlorid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° Behenolsäure, während das Brassidinsäuredichlorid bei einer gleichen Behandlung auf 170° keine Behenolsäure, sondern Monochlorerukasäure gab.

R. Fittig[2]) weist in einer Mittheilung über *Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren* darauf hin, dafs es, im Hinblick auf die von Ihm und Buri[3]), Weinstein[4]) und Regel[5]) beobachtete Umlagerung bei den Hydropiperinsäuren, sowie ferner auf die von Baeyer und Rupe[6]) beobachteten Vorgänge bei den Hydrotere-

---

[1]) JB. f. 1866, 334. — [2]) Ber. 1891, 82. — [3]) JB. f. 1882, 968 f. — [4]) JB. f. 1885, 1547 ff. — [5]) JB. f. 1887, 2112 ff. — [6]) JB. f. 1889, 714 ff.; f. 1890, 1718 ff.

phtalsäuren und der Hydromuconsäure, T. Hoffmann gelungen ist, eine bei 31° schmelzende und von J. Stern[1]) als β,γ-ungesättigte Säure von der Formel C_6H_5–CH_2–CH=CH–CH_2–COOH erkannte *Cinnamenylpropionsäure* durch Kochen mit Natronlauge in die isomere *Säure* C_6H_5–CH_2–CH_2–CH=CH–COOH überzuführen, welche bei 102,5° schmilzt und aus Wasser in langen Nadeln, aus Aether in dicken Tafeln krystallisirt. Es hängt hier bei der Hydrirung der Cinnamenylacrylsäure von den gleichen Bedingungen, wie bei der Piperinsäure, ab, ob man nur die bei 31° schmelzende β,γ-Säure, oder zugleich auch die bei 102,5° schmelzende isomere erhält. Von Luib ist die *Phenylisocrotonsäure*, C_6H_5–CH=CH–CH_2–COOH, in die bisher unbekannte *α,β-Säure*, C_6H_5–CH_2–CH=CH–COOH, umgewandelt, welche bei 65° schmelzende Blättchen bildet. Nach Versuchen von Baker geht auch die *Hydrosorbinsäure*, CH_3–CH_2–CH=CH–CH_2–COOH, in die isomere *Säure* CH_3–CH_2–CH_2–CH=CH–COOH über, welche zum Unterschied von der ersteren bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, aus Wasser in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 33,5° schmilzt und bei 216° siedet. Die Trennung der α,β-Säuren von den β,γ-Säuren gelingt leicht, indem man letztere in Lactone umwandelt, wobei die ersteren unverändert bleiben, und aus alkalischer Lösung mit Aether ausschüttelt. Weiter erhielt Hoffmann aus der Phenylisocrotonsäure die bei 98° schmelzende und in schönen, platten Nadeln krystallisirende *Phenyl-β-oxybuttersäure*, C_6H_5–CH_2–CH(OH)–CH_2–COOH, und ebenso aus der Cinnamenylpropionsäure die in glänzenden Prismen krystallisirende und bei 131° schmelzende *Phenyl-β-oxyvaleriansäure*, C_6H_5–CH_2–CH_2–CH(OH)–CH_2–COOH. Diese Oxysäuren zeigen eine überraschende Beständigkeit; sie lassen sich sogar theilweise überdestilliren, und es sprechen manche Thatsachen dafür, daſs sie sich nicht intermediär bei der Umwandlung der ungesättigten Säuren bilden, sondern erst durch weitere Einwirkung von Natronlauge auf die zuerst erhaltenen α,β-ungesättigten Säuren entstehen. — Im Anschluſs an die von Ihm[2]) beobachtete

---

[1]) Bis jetzt nicht publicirt. — [2]) JB. f. 1890, 1678.

Umwandlung der Paraconsäuren in die mit diesen isomeren, ungesättigten Itaconsäuren und ebenso der Methylitaconsäure in die Methylcitraconsäure und Methylmesaconsäure theilt Fittig mit, dafs die von Glaser bereitete *Aethylitaconsäure*, $C_7H_{10}O_4$, in Aethylcitraconsäure und Aethylmesaconsäure umzuwandeln ist. Die *Aethylitaconsäure* ist leicht löslich in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Chloroform; sie schmilzt unter Wasserabspaltung und Gelbfärbung bei 162 bis 167°. Die *Aethylcitraconsäure* ist in kaltem Wasser, Aether und Chloroform sehr leicht löslich, schmilzt bei 93 bis 95°, spaltet sich aber schon bei 70° in ihr Anhydrid und Wasser, ebenso beim Kochen mit diesem; sie destillirt deshalb mit Wasserdämpfen über und kann derart quantitativ von der nicht flüchtigen Aethylitaconsäure getrennt werden. Durch Erhitzen in concentrirt wässeriger Lösung auf 150° geht die Aethylcitraconsäure wieder in die Aethylitaconsäure sowie beim Eindampfen ihrer Lösung mit Salpetersäure und ebenso beim Stehen ihrer mit Brom versetzten Chloroformlösung am Lichte in die Aethylmesaconsäure über. Diese *Aethylmesaconsäure* ist in Wasser leichter löslich als die Aethylitaconsäure, aber viel schwerer als die Aethylcitraconsäure, sie ist leicht löslich in Aether, schwerer löslich in Chloroform und schmilzt ohne Zersetzung bei 174 bis 175°. Ebenso wie die drei Säuren zeigen auch ihre Salze grofse Verschiedenheiten. Mit Natriumamalgam geben aber alle drei Säuren die gleiche, bei 91 bis 92° schmelzende *Propylbernsteinsäure.*

L. Edeleano [1]) berichtete über eine *neue Methode zur Darstellung ungesättigter Säuren der aromatischen Reihe.* Er fand, dafs die von Ihm und Budisteano [2]) veröffentlichte Methode zur Darstellung der Zimmtsäure mit Erfolg allgemeine Anwendung für die Gewinnung ungesättigter Säuren der aromatischen Reihe finden kann. Bezeichnet man mit R das Radical des Aldehyds, mit R' das des Acetyls, so läfst sich der Verlauf der Reaction für die Säuren der Zimmtsäurereihe durch die Gleichung $RCOH + R'CH_2COCl + nCH_3COONa = RCH{=}C(-COOH,-R') + CH_3COOH$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 170. — [2]) JB. f. 1890, 1753.

$+ NaCl + (n\text{-}1)CH_3COONa$, ausdrücken. So erhielt Er durch Erhitzen von Benzaldehyd (1 Mol.) mit Butyrylchlorid (1 Mol.) bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (3 Mol.) auf 120 bis 125° *Phenylangelicasäure*, $C_6H_5CH{=}C(-CH_2CH_3, -COOH)$. Dieselbe siedet bei circa 280° unter Zersetzung in Kohlendioxyd und Phenylbutylen. Auf dieselbe Weise wurde durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Butyrylchlorid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat *Cinnamenylangelicasäure*, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}C{=}(-CH_2CH_3, COOH)$, erhalten. Daneben bildete sich bei dieser Reaction noch ein gelbgefärbter, gegen 90° schmelzender, neutral reagirender Körper, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

T. L. Phipson[1]) wies in einer Bemerkung über *Zimmtsäure* darauf hin, dafs eine Reaction, durch welche man Zimmtsäure von *Benzoësäure* und anderen ihr ähnlichen Verbindungen leicht unterscheiden kann, darin besteht, dafs beim Behandeln trockener Zimmtsäure mit Schwefelsäure und Kaliumchromat *Benzaldehyd* sich bildet. Es gelang Ihm ferner, aus den Blättern von *Laurus nobilis* Zimmtsäure abzuscheiden. Schliefslich wies Er darauf hin, dafs die Zimmtsäure stärkere antiseptische Wirkung besitzen soll, wie die Salicylsäure, und auch bei allen Arten von *Malariafieber* besser wirken soll, als Chinin und Arsenik.

Joh. Biedermann[2]) berichtete über eine *neue Bildungsweise des Amids, Anilids und Phenylhydrazids der Mandelsäure.* Durch sechsstündiges Erhitzen bei 100° getrockneter und fein zerriebener Mandelsäure mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid am Luftkühler, Eingiefsen des erkalteten Reactionsproductes in Wasser, Neutralisiren der gebildeten Essigsäure mit Soda und sofortiges Ausschütteln der Lösung mit Aether erhielt Er beim Verdunsten des letzteren eine syrupartige Masse, welche beim Stehen über Schwefelsäure allmählich zu einem festen Lack eintrocknete. Diese Verbindung, welche sich gegen Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin genau ebenso verhält, wie das α-Lacton der

---

[1]) Chem. News 63, 275. — [2]) Ber. 1891, 4083.

Phenyl-α-oxycrotonsäure[1]), von der aber noch nicht nachgewiesen werden konnte, dafs sie das α-Lacton der Mandelsäure ist, findet mit Vortheil Verwendung zur Darstellung des Amids, Anilids und Phenylhydrazids der Mandelsäure. Das *Mandelsäureamid*, $C_6H_5CH(OH)CONH_2$, wird auf diese Weise durch sechsstündige Digestion obiger Verbindung mit überschüssigem Ammoniak in einer Verschlufsflasche bei 100° erhalten; sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 190° schmelzenden Prismen, welche alle Eigenschaften des von Tiemann und Friedländer[2]) beschriebenen Mandelsäureamids zeigen. Das *Mandelsäureanilid*, $C_6H_5CH(OH)CONHC_6H_5$, durch 10stündige Digestion obiger lackartigen Verbindung in alkoholischer Lösung mit etwas überschüssigem Anilin in einer Verschlufsflache bei 100° gewonnen, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, weifse, bei 146° schmelzende, in Wasser, Benzol und Ligroïn schwer, in heifsem Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen. Das *Mandelsäurephenylhydrazid*, $C_6H_5CH(OH)CON_2H_2C_6H_5$, wurde durch fünfstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und der lackartigen Verbindung (diese nach der Formel $C_8H_6O_2$ zusammengesetzt angenommen) am Rückflufskühler und Umkrystallisiren des so erhaltenen Productes aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 182° schmelzenden Nadeln erhalten, welche in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn nahezu unlöslich sind, dagegen sich leicht in Eisessig, siedendem Alkohol und Aether lösen. Beide Verbindungen sind schon von A. Reifsert und W. Kayser[3]) auf anderem Wege erhalten.

C. Liebermann[4]) hat Seine Untersuchungen[5]) über *Allozimmtsäure* und ihr Verhältnifs zur Isozimmtsäure fortgesetzt. Zur Darstellung der Allozimmtsäure wurde neuerdings das in der schon früher (l. c.) angegebenen Weise gewonnene Rohmaterial (etwa 1 kg) mit 10 Litern Wasser und etwas mehr Kalkmilch, als zur Neutralisation der Säuren erforderlich, mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt, nach 24stündigem Stehen

[1]) *Siehe diesen* JB., S. 1918. — [2]) JB. f. 1881, 792. — [3]) JB. f. 1889, 2604; *f. 1890,* 1825 ff. — [4]) Ber. 1891, 1101. — [5]) JB. f. 1890, 1884 ff.

von den ausgeschiedenen Kalksalzen abfiltrirt, das Filtrat auf $2^1/_2$ Liter eingedampft, von den hierbei wieder ausgeschiedenen Kalksalzen abfiltrirt und das neue Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Aether extrahirt. Nachdem dieser abdestillirt, wurde das rückständige, halbölige Säuregemisch in kaltem Petroläther gelöst, der nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibende Rückstand in Benzol gelöst, mit Anilin versetzt, das so erhaltene allozimmtsaure Anilin mit Salzsäure zersetzt, mit Aether extrahirt und die aus der ätherischen Lösung gewonnene *Allozimmtsäure* aus Ligroïn umkrystallisirt. Die derart bereitete neue Säure bildete mehrere Zoll lange, äufserst dünne, bei 68° schmelzende Blättchen. Das bei 83° schmelzende *allozimmtsaure Anilin*, $(C_9H_8O_2)_2C_6H_7N$, zeigte keine merklichen Verschiedenheiten von dem früher (l. c.) erhaltenen isozimmtsauren Anilin, und es scheint hiernach die *Isozimmtsäure* bei der Ueberführung in das Anilinsalz in die Allozimmtsäure überzugehen, welche Beobachtung auch von E. Erlenmeyer [1]) bestätigt wird. Durch eine von A. Fock angestellte vergleichende Untersuchung der früher (l. c.) beschriebenen und der jetzt erhaltenen *Allozimmtsäure*krystalle wurde festgestellt, dafs, während die früheren Krystalle tafelförmig nach dem Orthopinakoïd waren, die jetzigen dagegen prismatisch nach der Symmetrieebene erscheinen, dafs aber trotzdem an der Identität beider nicht zu zweifeln ist. Das *saure allozimmtsaure p-Toluidin* wurde analog dem Anilinsalz durch Zusatz von p-Toluidin zu der Lösung von Allozimmtsäure in Benzol in farblosen, seideglänzenden, bei 79 bis 80° schmelzenden Nadeln erhalten. *Allozimmtsaures Phenylhydrazin*, durch Vermischen äquivalenter Mengen von Allozimmtsäure und Phenylhydrazin in Benzollösung dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 74° schmelzenden Nadeln oder Blättchen. Das *zimmtsaure Phenylhydrazin* bildet dagegen bei 110° schmelzende, in kaltem Benzol und Wasser schwer lösliche Nadeln, sowie das *hydrozimmtsaure Phenylhydrazin* seideglänzende, in Benzol äufserst leicht lösliche, bei 57° schmelzende Nadeln. Im Gegensatz zu dem

---

[1]) JB. f. 1890, 1891 f.

öligen, nicht krystallinisch erstarrenden zimmtsauren Tropin scheidet sich das *allozimmtsaure Tropin*, $C_9H_8O_2 . C_8H_{15}NO$, beim Vermischen der ätherischen Lösungen äquimolekularer Mengen Allozimmtsäure und Tropin zwar auch zuerst milchig und dann ölig aus, das Oel verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in hübsche, neutral reagirende, bei 138° schmelzende Krystalle. Der durch Einwirkung von Jodmethyl auf allozimmtsaures Silber erhaltene *Allozimmtsäure-Methyläther* stellt ein dem Isozimmtsäure-Methyläther gleichendes, farbloses, sehr stark lichtbrechendes Oel vor, dessen Geruch, wie der des Isozimmtsäure- und des geschmolzenen Zimmtsäure-Methyläthers, an Kamillenthee erinnert. Beim Behandeln mit Brom geht der Allozimmtsäure-Methyläther zum gröfsten Theile in das bei 117° schmelzende *Zimmtsäuremethylätherdibromid* über. Aus der Mutterlauge desselben konnte nur eine geringe Menge des *Allozimmtsäuremethylätherdibromids*, $C_9H_7Br_2O_2(CH_3)$, erhalten werden, welches aus Petroläther in weifsen, bei 52 bis 53° schmelzenden, blumenkohlartigen Kryställchen krystallisirt. Bei der Fortnahme des addirten Broms aus dieser letzteren Bromverbindung mittelst Zinkdrehspähnen wurde ebenfalls der Hauptsache nach Zimmtsäure-Methyläther und nur in geringer Menge Allozimmtsäure-Methyläther erhalten. Die Versuche zur Feststellung der Bedingungen, unter denen hier die Umlagerung des Allozimmtsäuremethylätherdibromids in Zimmtsäure-Methyläther vor sich geht, sind noch nicht abgeschlossen.

C. Liebermann und A. Hartmann [1]) veröffentlichten eine vorläufige Mittheilung über die *Condensation von Allozimmtsäure mit Phenolen.* Nach den von W. Königs [2]) für die Condensation von Styrol mit Phenol eingehaltenen Bedingungen wurden 10 g fein gepulverte Allozimmtsäure mit 10 g *Phenol* und 5 ccm Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 10 ccm durch 5 ccm Eisessig verdünnte englische Schwefelsäure versetzt, die Mischung nach viertägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gegossen, die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, dann der Aetherauszug zur Entfernung etwa aufgenommener Essigsäure erst mit

[1]) Ber. 1891, 2582. — [2]) JB. f. 1890, 1254; dieser JB., S. 1423 f.

Wasser ausgeschüttelt, darauf ihm mittelst Soda eine als *Oxydiphenylpropionsäure*, $C_{15}H_{14}O_3$, beschriebene Säure entzogen, und schliefslich aus demselben noch ein als *Phenylhydrocumarin*, $C_{15}H_{12}O_2$, bezeichnetes indifferentes Product erhalten. Die so gewonnene *Oxydiphenylpropionsäure*, $C_{15}H_{14}O_3$, krystallisirt in Blättchen, welche bei 151° schmelzen; sie löst sich leicht in Alkohol, wird aber zum Unterschiede von der Zimmtsäure aus der alkoholischen Lösung durch Wasser nicht ausgefällt. Das *Ammoniumsalz* der Säure verliert beim Eindampfen Ammoniak, Bleizucker fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes einen weifsen Niederschlag, ebenso Silberlösung einen weifsen, das *Silbersalz*. Das *Baryum*- und *Calciumsalz* sind leicht löslich. Der neben der Oxydiphenylpropionsäure erhaltene, als *Phenylhydrocumarin*, $C_{15}H_{12}O_2$, bezeichnete indifferente Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, aus Petroläther in rosettenförmig gestellten Nadeln. Dieses Phenylhydrocumarin schmilzt bei 82° und destillirt im luftverdünnten Raume gröfstentheils unzersetzt bei circa 237° (uncorr.). Es ist auch in heifser Sodalösung fast unlöslich, dagegen löst es sich beim Kochen in Alkalien. Durch Zusatz von Säuren fällt eine anscheinend veränderte Substanz in weifsen Flocken aus, welche sich theilweise in Soda löst und wahrscheinlich die dem Phenylhydrocumarin zugehörige Säure enthält, welche aber grofses Bestreben hat, in ihr Anhydrid, jenes Phenylhydrocumarin, überzugehen. Die Oxydiphenylpropionsäure scheint nicht die dem Phenylhydrocumarin zugehörige Säure zu sein. — Mit *Resorcin* reagirt Allozimmtsäure unter den angegebenen Bedingungen noch lebhafter als mit Phenol, und wurde hier neben unveränderter Allozimmtsäure nur der indifferente Körper, das *Phenyloxyhydrocumarin*, $C_{15}H_{12}O_3$, erhalten, welches in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Petroläther fast, in Wasser völlig unlöslich ist. Auch *Pyrogallol* und *Phloruglucin* reagiren in gleicher Weise mit Allozimmtsäure, dagegen reagirt Xylol nicht. — Die Condensation von *Phenol* und *Zimmtsäure* erfolgte in der Weise, dafs 5 g der letzteren, 5 g Phenol, 7 ccm Schwefelsäure und 7 ccm Eisessig zusammen auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Von den Reactionsproducten

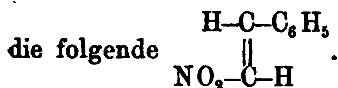
wurde hier bis jetzt nur obiges Phenylhydrocumarin isolirt, welches mit dem aus der Allozimmtsäure erhaltenen völlig identisch ist.

H. Erdmann[1]) wies in einer Mittheilung über *Nitrirung von Zimmtsäure und Phenylmethacrylsäure* in der Seitenkette nach, dafs, ebenso wie Phenylisocrotonsäure nach Seinen[2]) früheren Untersuchungen bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure in *Phenylnitroäthylen* übergeht, so auch *Zimmtsäure* durch rothe, rauchende Salpetersäure in dieses letztere übergeführt wird. Besser gelingt noch die Umwandlung der Zimmtsäure in Phenylnitroäthylen durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in eine durch Kältemischung abgekühlte, ätherische Lösung ersterer Säure, oder auch indem man ein Gemisch von 20 g Zimmtsäure und 100 ccm 10 procentiger Natriumnitritlösung der Destillation mit Wasserdampf unterzieht. Das so erhaltene *Phenylnitroäthylen (ω-Nitrostyrol)*, $C_6H_5-CH=CH(NO_2)$, erwies sich als völlig identisch mit der aus Phenylisocrotonsäure (l. c) erhaltenen und auch von Priebs[3]) beschriebenen Verbindung. Es krystallisirte aus Ligroïn in langen, compacten, bei 58° schmelzenden Nadeln und gab beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung das ebenfalls schon beschriebene (l. c.), bei 86° schmelzende Phenylnitroäthylendibromid. — In analoger Weise wurde die *Phenylmethacrylsäure* durch Behandeln mit Salpetrigsäuregas in ätherischer Lösung in das ebenfalls von Priebs (l. c.) schon beschriebene *Phenylnitropropylen*, $C_6H_5-CH=C(-CH_3, -NO_2)$, übergeführt, welches bei 63,5 bis 64° schmelzende Krystalle bildet, sowie durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung in das bei 74° schmelzende *Phenylnitropropylendibromid* übergeht. — Auch die *Phenylangelicasäure* lieferte beim Behandeln mit salpetriger Säure ein flüchtiges, aromatisch riechendes Product in sehr geringer Menge, welches noch nicht in reinem, krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Wird der Zimmtsäure die Formel $\begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ zuertheilt,

---

[1]) Ber. 1891, 2771. — [2]) JB. f. 1884, 1268. — [3]) JB. f. 1883, 968; f. 1884, 588 ff.

so hat das aus ihr entstehende *ω-Mononitrostyrol* wahrscheinlich die folgende



C. Liebermann und H. Sachse[1]) wiesen in einer Mittheilung über *Dijodzimmtsäure (Phenylpropiolsäuredijodid) und die Jodaddition an ungesättigte Säuren* nach, dafs, während die ungesättigten Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff im Allgemeinen Jod in Schwefelkohlenstoff nicht addiren, dies seitens der (dreifach gebundenen Kohlenstoff enthaltenden) *Phenylpropiolsäure*, sowie auch noch anderer analoger Säuren geschieht. Die Addition gleicher Moleküle Phenylpropiolsäure und Jod in Schwefelkohlenstoff verläuft freilich langsam, kann aber durch Zusatz von wasserfreiem Eisenjodür (etwa 10 Proc. vom Gewicht der verwendeten Phenylpropiolsäure) sehr beschleunigt werden. Mit Hülfe dieses Jodüberträgers gelang es, auch an die, dreifach gebundenen Kohlenstoff enthaltende *Stearolsäure* und *Behenolsäure* Jod zu addiren, während die doppelt gebundenen Kohlenstoff enthaltenden Säuren: Zimmt-, Eruka-, Brassidin-, Elaïdin-, Piperinsäure der Jodaddition widerstanden. Auch durch trockenes Erhitzen von Phenylpropiolsäure (oder Behenolsäure) mit molekularen Mengen Jod und etwas Eisenjodür lassen sich die Jodadditionsproducte erhalten. Die Phenylpropiolsäure erfordert dazu $^1/_2$- bis 1 stündiges Erhitzen auf 140 bis 145°, die Behenolsäure auf 100°. Die Darstellung der Phenylpropiolsäure geschah in der Weise, dafs Zimmtsäureätherdibromid (25 g) mit einem Ueberschufs von alkoholischem Kali (25 g Kalihydrat in Alkohol gelöst) vier Stunden lang im Wasserbade gekocht, die so gewonnene, noch nicht ganz feste Phenylpropiolsäure auf ausgeglühte Porcellanplatten ausgebreitet und, nachdem sie erhärtet war, aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die durch Jodaddition aus der Phenylpropiolsäure entstehende *Dijodzimmtsäure*, $C_6H_5-CJ=CJ-COOH$, bildet in Alkohol leicht lösliche, bei 171° schmelzende, hübsche, silberglänzende Blättchen. Die Krystalle gehören nach Messungen von A. Fock dem monosymmetrischen

[1]) Ber. 1891, 2588 und 4112.

System an, das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}2093:1:0{,}5008$, der Winkel $\beta = 69^\circ 38^1/_2'$. Beobachtete Formen sind: (010) $\infty P\infty$, (110) ∞P und (011) $P\infty$, gemessene Winkel: (010):(110) = 78° 54'; (010):(011) = 64° 51'; ($\bar{1}$10):(011) = 103° 52'; ($\bar{1}\bar{1}$0):(011) = 103° 0'. Die Krystalle sind tafelförmig nach der Symmetrieebene, nach der Verticale verlängert und etwa bis 15 mm lang, 4 mm breit und 1 mm dick. Das Klinodoma erscheint stets nur an dem einen Ende der Verticalaxe, während das andere Ende meist überhaupt nicht ausgebildet ist. Das schwer lösliche *Natriumsalz*, $C_9H_5J_2O_2Na . 3 H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen, wasserhaltigen Nädelchen, welche das Krystallwasser bei 60° verlieren. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_5J_2O_2)_2Ca$, bildet glänzende, in Wasser lösliche Blättchen. Auch das *Baryum-*, *Magnesium-* und *Zinksalz* sind löslich. Das *Silbersalz* zeigt einen weifsen Niederschlag, es zerfällt beim Erhitzen auf circa 70° in Kohlensäure, Jodsilber und *Phenyljodacetylen* nach der Gleichung $C_6H_5{-}CJ{=}CJ{-}COOAg = CO_2 + AgJ + C_6H_5{-}C{\equiv}CJ$. — Durch Behandeln mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung (ohne Zusatz von Eisenjodür) verwandelt sich das Phenyljodacetylen in *Phenyljodacetylenjodid* (*Trijodstyrol*), $C_6H_5{-}CJ{=}CJ_2$, welches in schönen, farblosen, bei 108° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der *Dijodzimmtsäure-Methyläther*, $C_6H_5{-}CJ{=}CJ{-}COOCH_3$, wurde aus dem Phenylpropiolsäure-Methyläther durch Behandeln mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung als silberglänzende, bei 77° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Blättchen erhalten. *Stearolsäuredijodid*, $C_{18}H_{32}O_2J_2$, durch Behandeln von Stearolsäure mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Eisenjodür dargestellt, bildet weifse, der Stearolsäure sehr ähnliche, bei 50 bis 51° schmelzende Krystallschuppen. Dessen *Ammoniumsalz* krystallisirt in schwer löslichen, atlasglänzenden Blättchen; das weifse *Silbersalz*, $C_{18}H_{31}O_2J_2Ag$, färbt sich beim Erwärmen auf 100° unter Jodsilberabscheidung gelb, wobei eine neue, noch nicht untersuchte jodhaltige Säure entsteht. Das analog dem Stearolsäuredijodid dargestellte *Behenolsäuredijodid*, $C_{22}H_{40}O_2J_2$, schmilzt bei 47°. Dessen weifses *Silbersalz* färbt sich beim Erhitzen in Folge von Jodsilberabscheidung gelb. — Bezüglich der in der technischen

Untersuchung der *Fette* und *Fettsäuren* behufs Feststellung der Menge vorhandener ungesättigter Säuren allgemein benutzten Jodadditionsmethode von v. Hübl[1]), welche darin besteht, die Fette oder Fettsäuren mit Jod bei Gegenwart von Quecksilberchlorid zu titriren, wiesen die Ersteren schliefslich nach, dafs nach Ihren Untersuchungen das v. Hübl'sche Reagens sehr ungleichmäfsig auf Elaïdin-, Behenol-, Brassidin-, Eruca-, Phenylpropiol- und Zimmtsäure einwirkt. Auch konnten, namentlich in Folge der Schwierigkeit, die Quecksilberverbindungen ganz zu entfernen, mit diesem Reagens keine völlig reinen Jodadditionsproducte erhalten werden.

Ferd. Tiemann[2]) berichtete über eine von J. Biedermann angestellte Untersuchung der *Phenyl-α-oxycrotonsäure*, welche Derselbe im Anschlufs an die früheren, diesbezüglichen Arbeiten von K. U. Matsmoto[3]), G. Peine[4]), A. Pinner[5]), sowie A. Pinner und A. Spilker[6]) unternommen hatte. Die Resultate derselben sind folgende: Die in weifsen, bei 115° schmelzenden Nadeln krystallisirende Phenyl-α-oxycrotonsäure, C_6H_5–CH=CH –CH(OH)COOH, ist in reinem Zustande sehr beständig und läfst sich in der Luftleere unzersetzt sowie unter gewöhnlichem Luftdruck nahezu unzersetzt destilliren. Durch Kochen mit Alkalien und ebenso beim Behandeln mit Natriumamalgam wird sie in *Phenyl-α,γ-dioxybuttersäure* resp. in das entsprechende Oxylacton, das γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton, übergeführt. Bromwasserstoff verwandelt die Phenyl-α-oxycrotonsäure in *γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure*, welche beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Sodalösung ebenfalls obiges *γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton* liefert. Mit Acetylchlorid giebt die Phenyl-α-oxycrotonsäure ein Acetylderivat, durch Essigsäureanhydrid wird sie aber unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das γ-Phenylcroton-α-lacton umgewandelt, welches mit Phenylhydrazin, Anilin und Ammoniak das entsprechende Phenylhydrazid, Anilid und Amid liefert. Durch Kochen der Phenyl-α-oxycroton-

---

[1]) JB. f. 1884, 1823 ff. — [2]) Ber. 1891, 4065. — [3]) JB. f. 1875, 591 f. — [4]) JB. f. 1884, 1046. — [5]) JB. f. 1887, 683. — [6]) JB. f. 1889, 695.

säure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhält man eine Verbindung, welche 1 Mol. Wasser weniger enthält als das Phenylhydrazid der Phenyl-α-oxycrotonsäure und zum Unterschiede von demselben als *Diphenyldihydropyridazon* bezeichnet wird. — Im Anschlusse hieran beschreibt Joh. Biedermann[1]) die von Ihm dargestellten *Umwandlungsproducte der Phenyl-α-oxycrotonsäure.* Die *γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure*, $C_6H_5-CHBr-CH_2-CH(OH)-COOH$, bildet sich beim Uebergiefsen der Phenyl-α-oxycrotonsäure mit bei 0° gesättigter, wässeriger, überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Sie krystallisirt in weifsen, bei 126° schmelzenden, in Ligroïn unlöslichen, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Nadeln. Sie wird unter allmählicher Zersetzung von heifsem Wasser aufgenommen, durch Kochen mit diesem, Erwärmen mit Sodalösung oder auch beim Behandeln mit Natriumamalgam in das *γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton*, $C_6H_5-\overline{CH-CH_2-CH(OH)-COO}$, übergeführt, welches auch direct aus der Phenyl-α-oxycrotonsäure durch Kochen derselben mit verdünnter Alkalilauge erhalten werden kann. Dagegen wird die in Rede stehende Säure durch Erhitzen ihrer wässerigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung nicht in dieses ihr isomere γ-Lacton umgewandelt. Letztere Verbindung krystallisirt in breiten, bei 39° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser schwerer, in Ligroïn kaum löslichen Nadeln. Seine Lösungen reagiren neutral. Durch Auflösen des γ-Lactons in den Alkalien und Erdalkalien bilden sich die Alkali- und Erdalkalisalze der im freien Zustande nicht existirenden *γ-Phenyl-α,γ-dioxybuttersäure*, $C_6H_5-CH(OH)-CH_2-CH(OH)COOH$, welche sofort unter Wasserabspaltung in das Lacton übergeht. Deren Erdalkalisalze bilden lack- oder gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Massen. Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit Kupferacetat einen dunkelgrünen, mit Bleiacetat einen weifsen, voluminösen, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, pulverigen, mit Silbernitrat einen weifsen, lichtbeständigen Niederschlag. Durch sechs- bis acht-

[1]) Ber. 1891, 4074.

stündiges Kochen mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung wird obiges γ-Lacton in das *γ-Phenyl-α,γ-dioxybuttersäurephenylhydrazid*, C_6H_5–CH(OH)–CH_2–CH(OH) –$CON_2H_2C_6H_5$, übergeführt, welches bei 133° schmelzende, weiſse Nadeln bildet, die bei gewöhnlicher Temperatur sich nur wenig, besser beim Erwärmen in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, sowie am leichtesten in einem siedenden Gemische von Benzol und Alkohol lösen. Die farblose Lösung des Phenylhydrazids in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid rothviolett, welche Färbung auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. — Beim Erhitzen mit Acetylchlorid giebt die Phenyl-α-oxycrotonsäure eine in hellgelb gefärbten, bei 118° schmelzenden, in kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn und Chloroform unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht, in Eisessig schwerer löslichen Nadeln krystallisirende *γ-Phenyl-α-acetooxycrotonsäure*, C_6H_5–CH=CH–CH($OCOCH_3$)COOH, welche beim Kochen mit Alkalien in Phenyl-α-oxycrotonsäure und Essigsäure zerfällt. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird die Phenyl-α-oxycrotonsäure dagegen in das innere Anhydrid, das *γ-Phenylcroton-α-lacton*, C_6H_5–CH=CH–CH–CO–O (Ring zwischen CH und O), übergeführt, welches in hellroth gefärbten, bei 93° schmelzenden, in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn nahezu unlöslichen, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und siedendem Eisessig leicht löslichen Blättchen krystallisirt. Die heiſse, wässerige Lösung dieses α-Lactons giebt mit Eisenchlorid eine rothe Fällung, welche auf Zusatz von wenig Natriumcarbonat mit grüner Farbe in Lösung geht; durch Alkalilauge wird dasselbe nahezu quantitativ in die Phenyl-α-oxycrotonsäure zurückverwandelt. *γ-Phenyl-α-oxycrotonsäurephenylhydrazid*, C_6H_5–CH=CH–CH(OH)–$CON_2H_2C_6H_5$, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und α-Lacton in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet weiſse, bei 154° schmelzende und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sich völlig zersetzende, in Wasser, Benzol und Ligroïn unlösliche, in siedendem Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Durch Alkalien und Baryumhydrat wird es in Phenylhydrazin und Phenyl-α-oxy-

crotonsäure gespalten. Es ist identisch mit der von E. Fischer[1]) durch Kochen von Phenyl-α-oxycrotonsäure, mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Wasser erhaltenen Verbindung. Das auf analoge Weise dargestellte *Phenyl-α-oxycrotonsäureanilid*, C_6H_5–CH=CH –CH(OH)CONHC_6H_5, krystallisirt in glänzenden, bei 150° schmelzenden, in Wasser, Benzol und Ligroïn nahezu unlöslichen, in Alkohol und Aether in der Wärme löslichen Nadeln. *Phenyl-α-oxycrotonsäureamid*, C_6H_5–CH=CH=CH(OH)CONH_2, durch Behandeln des α-Lactons mit alkoholischem Ammoniak erhalten, bildet weifse, fettglänzende, in Alkohol und Aether leicht, in Benzol, Chloroform und Ligroïn nur spurenweise lösliche Nadeln, welche bei 125° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen. Auch die wässerige Lösung des Amids färbt sich beim Eindampfen blau und setzt blaue Krystalle ab, eine Erscheinung, welche auf eine innere Condensation hindeutet. Durch Alkalien wird das Amid in Ammoniak und Phenyl-α-oxycrotonsäure zerlegt. Schliefslich wurde noch durch Kochen von Phenyl-α-oxycrotonsäure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser eine Verbindung von der Formel $C_{16}H_{14}N_2O$ erhalten, welche als *Diphenyldihydropyridazon* bezeichnet wird. Dieselbe krystallisirt in prachtvollen, seideglänzenden, bei 98° schmelzenden Nadeln, ist unzersetzt destillirbar, löst sich nicht in Wasser, Ligroïn, Benzol und Chloroform, dagegen leicht in heifsem Alkohol und Aether. Durch Barythydrat wird sie nicht mehr in Phenylhydrazin und Phenyl-α-oxycrotonsäure zerlegt. Durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung wird sie wahrscheinlich in das bei 145° schmelzende, gelb gefärbte Krystalle bildende *Monobromdiphenyldihydropyridazon* umgewandelt. Wird das Kochen der Phenyl-α-oxycrotonsäure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung mehrere Tage lang fortgesetzt, so entsteht eine von dem Diphenyldihydropyridazon verschiedene, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von starker Essigsäure, nahezu unlösliche, gegen 190° schmelzende Verbindung, welche noch nicht näher untersucht ist.

---

[1]) Wann? Das Citat des Originals ist unrichtig *(F.)*.

G. Errera und G. Baldracco [1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *p-Methylhydratropasäure*. Es gelang Ihnen nicht, dieselbe, welche der Formel $C_6H_4[-CH_3, -CH(CH_3)COOH]$ entspricht, in eine active und eine inactive Form überzuführen. Durch Nitriren derselben mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 erhielten Sie die *m-Dinitro-p-methylhydratropasäure*, $C_6H_2[-CH_{3[4]}, -NO_{2[2 \text{ resp. } 3]}, -NO_{2[6 \text{ resp. } 5]}, -CH_{[1]}(CH_3)COOH]$, welche strohgelbe, dicke, nadelförmige, sternförmig gruppirte, bei 122 bis 123° schmelzende, in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Petroläther fast gar nicht, in Wasser wenig lösliche Krystalle bildet. Deren *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9N_2O_6)_2Ba . 4H_2O$, wird in hellgelben, krystallinischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Krusten erhalten. *m-Diamido-p-methylhydratropasäure*, $C_6H_2[-CH_3, -NH_2, -NH_2, -CH(CH_3)COOH]$, durch Reduction der Dinitrosäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff gewonnen, wird aus der ammoniakalischen Lösung durch verdünnte Essigsäure in grauen, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther, Aceton, Chloroform so gut wie unlöslichen, in Mineralsäuren sowohl, wie auch in Basen leicht löslichen Flocken gefällt. *m-Diamido-p-methyläthylbenzol*, $C_6H_2[-CH_3, -NH_2, -NH_2, -C_2H_5]$, durch trockene Destillation des Baryumsalzes der m-Diamido-p-methylhydratropasäure mit Barythydrat im Ueberschufs erhalten, krystallisirt aus Wasser in dünnen, rhombischen, farblosen, am Licht sich schwach bräunenden, bei 71 bis 72° schmelzenden, gegen 300° siedenden, in Alkohol sehr leicht löslichen Tafeln. Die Base wird aus der wässerigen Lösung durch Kali- oder Natronhydrat ausgefällt; das salzsaure, schwefelsaure, oxalsaure Salz derselben ist in Wasser leicht löslich. Dafs die Base weder ein Ortho- noch Paradiamin ist, geht daraus hervor, dafs sie einmal in alkoholischer Lösung mit Phenanthrenchinon [2]) in essigsaurer Lösung keinen Niederschlag und ferner nach Behandeln mit Schwefelcyanammonium [3]) mit Bleiacetat einen Niederschlag von Schwefelblei giebt. Dagegen giebt dieselbe in wässeriger Lösung mit Diazobenzolnitrat einen Niederschlag, welcher alle für einen zur Gruppe der Chrysoïdine gehörigen

[1]) Gazz. chim. ital. 21b, 465. — [2]) Hinsberg, JB. f. 1887, 1059 f. — [3]) Lellmann, JB. f. 1885, 859 f.

Körper charakteristischen Eigenschaften besitzt, eine Reaction, welche für die Metadiamidoverbindung charakteristisch ist.

A. Michael und P. C. Freer[1]) haben die Untersuchung des Ersteren[2]) über die *Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureestern zu den Estern ungesättigter Säuren* fortgesetzt. Sie fanden, dafs die früher (l. c.) beschriebene Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ nicht das erste Product der Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Zimmtsäureäther ist, sondern dafs sich, wenn man Natriumacetessig- und *Zimmtsäure-Aethyläther* in äquivalenten Verhältnissen in alkoholischer Lösung etwa 12 Stunden lang bei 10° auf einander einwirken läfst, zunächst ein *Additionsproduct* von der Zusammensetzung $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}COOC_2H_5 . 2\,CH_3{-}CONa{=}CH{-}COOC_2H_5$ bildet, welches beim Stehen mit Wasser quantitativ in Zimmtsäureäther und Acetessigäther zerfällt. Beim Erhitzen mit Alkohol verwandelt sich dieses natriumhaltige Additionsproduct in das *Condensationsproduct* $C_{15}H_{16}O_4$, welches bei 144 bis 145° schmilzt und, in wässeriger Soda gelöst, mit einer Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natrium ein amorphes, weifses, bei 74 bis 75° schmelzendes *Hydrazon*, $C_{15}H_{16}O_3{=}N{-}NHC_6H_5$, liefert. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wird der Körper $C_{15}H_{16}O_4$ in das Kaliumsalz einer Säure übergeführt, welche, aus der wässerig alkoholischen Lösung durch Mineralsäuren gefällt, bei 95° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt, dabei wieder erstarrt und sodann nunmehr bei 175° schmilzt. Diese höher schmelzende *Verbindung* hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$, sie bildet lange, glänzende, bei 184 bis 185° schmelzende, in Ligroïn nicht, in Alkohol und Aether leicht und ebenso auch in wässerigem Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwickelung lösliche Nadeln. In ammoniakalischer Lösung mit wässeriger Hydroxylaminchlorhydratlösung versetzt bildet sie ein weifses, amorphes, bei 129 bis 131° unter Zersetzung schmelzendes *Oxim* von der Formel $C_{24}H_{12}O_3N(OH)$, welches demnach durch Condensation von 2 Mol. des Körpers $C_{12}H_{12}O_2$ mit 1 Mol. Hydroxylamin entsteht. Ein zweites *Oxim* von der

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 43, 390. — [2]) JB. f. 1887, 1542 ff.

Zusammensetzung $C_{12}H_{12}ON(OH)$ erhält man als weifse, amorphe, in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn nicht lösliche, bei 172° schmelzende Masse durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin in wässeriger Lösung auf den Körper $C_{12}H_{12}O_2$ in alkoholischer Lösung. Hiernach läfst sich wohl annehmen, dafs diese letztere Verbindung eine Carbonylgruppe enthält. Beim Erhitzen dieses Körpers $C_{12}H_{12}O_2$ (2 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung wurde eine *Verbindung*, $C_{24}H_{22}O_3{=}NC_6H_5$, in weifsen, bei 237 bis 238° schmelzenden, in wässerigem Natriumcarbonat und Natriumhydrat unlöslichen Octaëdern erhalten. Obwohl die Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$ die empirische Zusammensetzung des Cinnamylacetons besitzt, so erwies sie sich doch als *nicht* identisch mit diesem aus dem von Fischer und Kuzel[1]) beschriebenen Cinnamylacetessigäther dargestellten, in Blättern krystallisirenden, bei 84° schmelzenden und in wässerigem Kalihydrat unlöslichen *Cinnamylaceton*. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien verwandelt sich der Körper $C_{12}H_{12}O_2$ unter Wasseraufnahme in eine *Verbindung* $C_{12}H_{14}O_3$, welche aus Ligroïn in concentrisch gruppirten Nadeln, aus Wasser und Schwefelkohlenstoff in grofsen, harten Prismen krystallisirt, bei 83 bis 84° schmilzt, sowie sich wie eine Säure verhält, indem sie sich in wässerigem Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwickelung löst. Die Verbindung zeigt ferner nicht die Reaction einer ungesättigten Säure, da ihre wässerige Lösung nicht sofort von verdünnter Kaliumpermanganatlösung entfärbt wird. Mit Jod in alkalischer Lösung giebt dieselbe sodann Jodoform. Ihr *Silbersalz* hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}O_3Ag \cdot {}^1/_2 H_2O$. Der Körper $C_{12}H_{14}O_3$ enthält ebenso wie die Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$ eine Carbonylgruppe, da er mit Hydroxylamin ein amorphes *Oxim*, $C_{12}H_{14}O_3N(OH)$, liefert. Ferner ergab es sich, dafs der Körper $C_{12}H_{14}O_3$ eine einbasische Carbonylsäure ist, da er beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ein *Lacton*, $C_{12}H_{14}O_2$, liefert, welches ein dickflüssiges, bei 271 bis 273° unter 17 mm Druck unzersetzt destillirendes, in wässeriger Natriumcarbonatlösung nur in der Hitze lösliches Oel vorstellt. Während die Constitution der Verbindungen $C_{15}H_{16}O_4$

[1]) JB. f. 1883, 1223.

und $C_{12}H_{12}O_2$ noch unaufgeklärt ist, glauben die Ersteren annehmen zu dürfen, dafs das weitere Zersetzungsproduct $C_{12}H_{14}O_3$ eine einfache *Carbonylsäure*, sowie nach der Formel $C_6H_5-CH(-CH_2-COOH, -CH_2-CO-CH_3)$ constituirt sei, und durch Reduction in das *δ-Lacton*, $C_6H_5-CH(-CH_2-CO-O, -CH_2-CH-CH_3)$, übergehe.

E. Erlenmeyer[1]) gelang die Darstellung der *optisch activen Phenylbrommilchsäuren* und *Phenoxyacrylsäuren*, indem Er die *inactive* Phenylbrommilchsäure durch Cinchonin in alkoholischer Lösung in die beiden activen Componenten zerlegte. Das eine *Cinchoninsalz* krystallisirte dabei fast vollkommen aus, während das andere beim Eindampfen der Mutterlauge des ersten Salzes als stark klebriger Syrup zurückblieb. Beide Salze wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die *Phenylbrommilchsäuren* mit Aether ausgezogen. Das krystallisirte Salz gab *rechts*drehende, der Syrup dagegen *links*drehende Phenylbrommilchsäure. Beide Säuren zeigen die gröfste Aehnlichkeit sowohl unter einander, als auch mit der inactiven Säure, nur die Schmelzpunkte sind verschieden. Durch Versetzen der beiden Phenylbrommilchsäuren mit Natronlauge wurden die *Natriumsalze* der beiden *Phenoxyacrylsäuren* erhalten. Dieselben drehen in wässeriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes viel stärker, als die beiden Phenylbrommilchsäuren, und zwar dreht das *phenoxyacrylsaure Natrium* aus rechts-Phenylbrommilchsäure nach links und das aus links-Phenylbrommilchsäure dargestellte nach rechts. Beide Salze werden durch Schwefelsäure unter Bildung von Phenylacetaldehyd zersetzt.

L. Pratesi[2]) berichtete über die *Einwirkung von Salpetersäure auf Phenylglycolsäure.* Entgegen der Ansicht von Fritzsche[3]), dafs die Nitrirung der Phenylglycolsäure nicht möglich sei, wies Er nach, dafs dieselbe sich wohl erreichen lasse, wenn man durch Kältemischung abgekühlte, rauchende Salpetersäure anwendet. Er erhielt so durch Eintragen von Phenylglycolsäure (5 g) in mit

---

[1]) Ber. 1891, 2830. — [2]) Gazz. chim. ital. 21 b, 402. — [3]) JB. f. 1879, 694 ff.

Kältemischung abgekühlte Salpetersäure (15 ccm) von 44° Bé. ein Gemisch der beiden schon von Fritzsche (l. c.) beschriebenen Nitrophenylglycolsäuren, nämlich der bei 183° schmelzenden *p-Mononitrophenylglycolsäure* und der bei 156,5° schmelzenden *o-Mononitrophenylglycolsäure.*

H. von Pechmann[1]) beobachtete im Verfolg Seiner Untersuchungen[2]) über die Spaltungsproducte der α-Oxysäuren die *Cumalinsäure und das Cumalin, die Muttersubstanz des Cumarins.* Die Resultate Seiner neuen Arbeit fassen sich in Folgendem zusammen: Bei der Darstellung der Cumalinsäure aus Aepfelsäure bildet sich intermediär *Formylessigsäure* (der sogenannte Halbaldehyd der Malonsäure) und die Formylessigsäure geht dann durch Condensation in Cumalinsäure über. Aus der letzteren Säure kann Formylessigsäure wieder regenerirt werden, welche aber nicht als solche, sondern entweder nur in Form ihres Oxims, der β-Nitrosopropionsäure, oder eines Condensationsproductes, der Trimesinsäure, gefaſst werden kann. Nach Untersuchung ihres Chlorides, ihrer Salze und Ester ist die Cumalinsäure eine einbasische Säure und gleichzeitig ein δ-Lacton, welches durch Wasseraufnahme in eine zweibasische Oxysäure übergehen muſs, die sich mit groſser Leichtigkeit in eine zweibasische Aldehydsäure, *Formylglutaconsäure,* umzulagern scheint. Unter der Einwirkung von Säuren oder Alkalien giebt die Cumalinsäure Spaltungsproducte, deren Entstehung sich nur durch die Annahme deuten läſst, daſs die eben erwähnte Formylglutaconsäure als Zwischenproduct auftritt und als β-Ketonsäure sofort die für diese Verbindungen typischen Spaltungen erleidet. Nach der Ketonspaltung zerfällt die Cumalinsäure nämlich in Kohlendioxyd und die Carbonsäure eines mit dem Crotonaldehyd isomeren, noch unbekannten Aldehydes, welche im Augenblicke ihrer Entstehung Kohlendioxyd abspaltet und durch gleichzeitige Umlagerung Crotonaldehyd liefert. Bei der sogenannten Säurespaltung zerfällt die Cumalinsäure resp. die Formylglutaconsäure in Ameisensäure und Glutaconsäure; die erstere ist ferner die

---

[1]) Ann. Chem. 264, 261; siehe auch JB. f. 1884, 1153 ff., 1249 ff. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1710 ff.

Monocarbonsäure des Cumalins, da sie in Kohlendioxyd und *Cumalin* zerlegt werden kann. Das letztere mufs nach Constitution und Eigenschaften als die Muttersubstanz der Cumarine angesehen werden. Die Darstellung der *Cumalinsäure*, $C_6H_4O_4$, geschieht folgendermafsen: 50 g Aepfelsäure werden mit einem Gemisch von 75 g concentrirter und 75 g rauchender Schwefelsäure von 10 bis 12 Proc. Anhydridgehalt so lange auf dem Wasserbade erhitzt, als noch Aufschäumen stattfindet. Nach dem Erkalten wird die Masse mit 200 g Wasser und Eis versetzt, wodurch die entstandene Cumalinsäure sich allmählich abscheidet. Zur Reinigung wird die so erhaltene rohe Säure bei 70 bis 80° in der 30 fachen Menge Wasser gelöst, mit Thierkohle bis zur Entfärbung geschüttelt, die wässerige, filtrirte Lösung mit Aether extrahirt und der Aetherrückstand aus Holzgeist umkrystallisirt. Am reinsten erhält man die Cumalinsäure durch Destillation im Wasserstoffstrom und Umkrystallisiren des Destillats aus Holzgeist. Die rohe Verbindung bildet ein graugelbes Pulver, die reine Säure kleine, farblose Prismen. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sie sich bei 200° röthlich und schmilzt unter partieller Zersetzung bei 205 bis 210°. Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensrohre sublimirt die Säure zum Theil unzersetzt in Form eines sehr charakteristischen, an den Rändern rosa gefärbten Anfluges. Sie siedet unter 120 mm Druck bei ca. 218°, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser mehr, in Holzgeist, Alkohol und Essigsäure ziemlich leicht, in Aether, Aceton und Essigäther schwerer, in Chloroform, Benzol und Ligroïn gar nicht löslich. Beim Kochen mit Wasser und Säuren zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwickelung. In Alkalien löst sie sich leicht, durch überschüssiges Alkali wird die Lösung braunroth gefärbt. Säuert man diese letztere sofort an, so wird die wieder hell gewordene Lösung durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Säuert man erst nach einiger Zeit an, so tritt diese Reaction nicht mehr ein. Cumalinsäure reducirt ammoniakalische Silberlösung und ebenso Fehling'sche Lösung in der Wärme; Brom wirkt auf dieselbe Säure unter Bildung einer *Monobromcumalinsäure*, $C_3H_3BrO_4$, ein. Zur *Erkennung* der Cumalinsäure können noch folgende Reactionen

dienen: Beim Kochen der Verbindung mit Schwefelsäure tritt der Geruch nach Crotonaldehyd auf. Man führt hinzu die Cumalinsäure durch Erwärmen mit etwas Methylalkohol und zwei bis drei Tropfen concentrirter Schwefelsäure in den Methylester über, verdünnt mit Wasser, filtrirt, extrahirt mit Aether, kocht die ätherische Lösung ein und fügt zum Rückstand etwas Methylalkohol oder verdünnte Essigsäure und Anilin; derart bildet sich das in gelben Nädelchen krystallisirende, bei 137 bis 140° schmelzende *Anil*. Die Cumalinsäure liefert mit Basen farblose, neutrale Salze, welche sich von der Säure mittelst Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Metalle ableiten. Ihre Alkalisalze sind sehr leicht in Wasser löslich; die Salze der alkalischen Erden sind durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; diejenigen der zweiwerthigen Schwermetalle sind meist in Wasser löslich, während die der ein- und dreiwerthigen Metalle in der Regel unlösliche Niederschläge bilden. Alle Salze werden durch Kochen mit Wasser unter Bildung von Carbonat zersetzt, wobei der Geruch nach Crotonaldehyd auftritt. Das *Magnesiumsalz*, $(C_6H_3O_4)_2Mg . 6H_2O$, durch Sättigen der Säure mit Magnesiumcarbonat dargestellt, bildet schöne, farblose Prismen. Das *Zinksalz*, $(C_6H_3O_4)_2Zn . 6H_2O$, krystallisirt ähnlich wie das Magnesiumsalz. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_3O_4)_2Ba . 2H_2O$, bildet ein nur wenig gefärbtes Krystallpulver. Das *Silbersalz* ist ein weifser, gallertartiger, beim Trocknen sich schwärzender, das *Quecksilberoxydulsalz* gleichfalls ein weifser, jedoch pulveriger Niederschlag. Eine fünfprocentige Lösung des Baryumsalzes giebt Niederschläge mit Eisenchlorid und Wismuthnitrat, dagegen nicht mit Lösungen von Kupfer-, Cadmium-, Blei-, Mangan- und Quecksilberoxydsalzen. Der *Methylester*, $C_5H_3O_2COOCH_3$, durch Lösen der Säure in concentrirter Schwefelsäure und Behandeln der Lösung mit Methylalkohol dargestellt, krystallisirt aus heifsem Wasser, Aether oder Ligroïn in Blättchen, Nadeln oder Säulchen, ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Wasser und Ligroïn, schmilzt bei 73 bis 74°, sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen und destillirt ohne merkliche Zersetzung bei 250 bis 260°. Charakteristisch für ihn ist, dafs seine neutral reagirende, wässerige Lösung allmählich sauer wird. Er

löst sich in Alkalien, kohlensauren Alkalien und auch in durch Wasser aufgeschlemmtem Baryumcarbonat, ohne dafs Verseifung einzutreten braucht. Diese Lösungen werden nach dem Ansäuern durch einen Tropfen Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Ammoniak und primäre Basen verwandeln den Ester in Producte, von welchen einige glatt in Pyridinderivate übergehen. Mit Anilin giebt er das schon früher[1]) beschriebene, bei 140° schmelzende *Anil.* Der analog dem Methylester dargestellte *Aethylester*, $C_5H_3O_2COOC_2H_5$, schmilzt bei 36°, siedet bei 262 bis 265° und giebt mit Anilin ein bei 121° schmelzendes, in gelben Prismen krystallisirendes *Anil.* Das *Cumalinsäurechlorid*, $C_5H_3O_2COCl$, durch Erwärmen der mit Phosphoroxychlorid befeuchteten Säure mittelst Phosphorpentachlorid erhalten, bildet eine farblose, strahlig krystallinische, unter 80 mm Druck bei ca. 180° siedende Masse. v. Pechmann wies nun nach, dafs die Cumalinsäure aus dem intermediär gebildeten Halbaldehyd der Malonsäure (Formylessigsäure) entsteht, indem Er zuerst den Nachweis führte, dafs die von W. Wislicenus[2]) durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf ein Gemenge von Ameisen- und Essigäther erhaltene Verbindung in der That die *Natriumverbindung* des *Formylessigäthers* ist, indem Er sie nach dem Vorgange von Michael[3]) mittelst Natriumalkoholat mit *Resorcin* zu dem in Nadeln krystallisirenden, bei 225° schmelzenden *Umbelliferon* condensirte und dann auch den Natriumformylessigäther mittelst concentrirter Schwefelsäure zu *Cumalinsäure* condensirte. Die Formylessigsäure kann sich also in zweierlei Weise condensiren, einmal, wie schon Wislicenus (l. c.) und auch Piutti[4]) gezeigt, durch Vereinigung von je 3 Mol. zu *Trimesinsäure* und zweitens durch Vereinigung von je 2 Mol. unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure zu Cumalinsäure. Letztere Verbindung (20 g) wird durch Lösen in Wasser (100 ccm) bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat (10 g) und Behandeln mit 150 ccm Natronlauge (1 : 5) in *β-Nitrosopropionsäure (Oximidoformylessigsäure)*, CH

---

[1]) JB. f. 1884, 1153 ff., 1249 ff. — [2]) JB. f. 1887, 1256 ff. — [3]) Daselbst, S. 1536 ff. — [4]) Daselbst, S. 1555 ff., 2047 f.

(NOH)CH_2COOH, übergeführt, welche bei 117 bis 118° schmilzt, sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether, jedoch nicht in Chloroform, Benzol oder Ligroïn löst und beim Kochen mit Wasser sich zersetzt. Kohlensaures Natrium löst die β-Nitrosopropionsäure unter Kohlensäureentwickelung. Essigsaures Kupfer fällt aus der wässerigen Lösung der Säure ein aus kleinen, schief abgeschnittenen Prismen bestehendes *Kupfersalz*; Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung derselben rothbraun; ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden von ihr reducirt. Beim Erwärmen der ätherischen Lösung der Säure mit Acetylchlorid scheiden sich schöne, farblose, bei 144 bis 145° unter Aufschäumen schmelzende Prismen ab, welche in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid weinroth gefärbt werden. Dafs die hier vorliegende Säure als Oximidoformylessigsäure aufzufassen ist, wird durch ihre beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgende Spaltung in Kohlensäure, Hydroxylamin und Acetaldehyd, sowie durch ihre beim Behandeln in Sodalösung mit Natriumamalgam unter Kühlung und Einleiten von Kohlensäure erfolgende Ueberführung in β-Alanin nachgewiesen, welches letztere wieder durch Umwandlung in das von Hinsberg[1]) und Hedin[2]) beschriebene *Benzolsulfon-β-Alanin*, $C_6H_5SO_2NHCH_2CH_2COOH$, identificirt wurde. — Das bei der Reduction der β-Nitrosopropionsäure mit Natriumamalgam erhaltene Reactionsproduct wurde vom Quecksilber abgegossen, sowie mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge auf 40 bis 50° erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether wurde das Benzolsulfon-β-Alanin so, aus Wasser krystallisirt, in farblosen, bei 111 bis 112° schmelzenden, unter Wasser schon unterhalb 100° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer, in heifsem dagegen leicht löslichen Blättchen oder Prismen erhalten. Durch Behandeln mit Alkali verwandelt sich der Cumalinsäure-Methyläther in *Trimesinmonomethyläther*, $C_{10}H_8O_6 . H_2O$, welcher ein weifses, bei 206 bis 208° schmelzendes, in Alkohol und Aether leicht lösliches, 1 Mol.

---

1) JB. f. 1890, 1760 f. — 2) Daselbst, S. 1955.

Krystallwasser enthaltendes Krystallpulver vorstellt, sowie beim Kochen mit Natronlauge in das von Fittig und Furtenbach [1]) beschriebene, charakteristische Mononatriumsalz der Trimesinsäure übergeführt wird. Das *trimesinsaure Anilin* resp. *Phenylhydrazin* krystallisiren in feinen Nadeln. Der *Trimesinsäure-Aethyläther* bildet lange, glänzende, bei 133° schmelzende Prismen. Der *Trimesinsäure-Methyläther*, $C_{12}H_{12}O_6$, wird in feinen, seideglänzenden, bei 144° schmelzenden Nadeln erhalten. — Bei der Ketonspaltung giebt die *Cumalinsäure* Crotonaldehyd, bei der Säurespaltung Ameisensäure nebst der schon von Conrad und Guthzeit [2]) beschriebenen Glutaconsäure. Der Nachweis, dafs die Cumalinsäure eine Carboxylgruppe enthält, wurde durch ihre Spaltung in Kohlendioxyd und Cumalin erbracht, welche am besten durch trockene Destillation des cumalinsauren Quecksilberoxydulsalzes bewerkstelligt wird. Das so erhaltene *Cumalin*, $C_5H_4O_2$, ist ein farbloses Oel, welches einen an Cumarin erinnernden Geruch und einen stechenden Geschmack besitzt, im Vacuum unzersetzt destillirbar ist, unter gewöhnlichem Druck (717 mm) mit geringer Zersetzung bei 206 bis 209° siedet und das spec. Gewicht 1,20006 besitzt. Durch Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt es zu einer strahligen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 5° liegt. In Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es in jedem Verhältnifs löslich; in wässeriger Lösung zeigt es neutrale Reaction und wird es aus ihr durch Potasche wieder abgeschieden. Das Cumalin erscheint als der einfachste Vertreter doppelt ungesättigter δ-Lactone der Fettreihe, indefs unterscheidet es sich von anderen fetten δ-Lactonen dadurch, dafs es, ebensowenig wie die Cumalinsäure, eine besondere Neigung besitzt, aus wässeriger Lösung in die entsprechende Oxysäure überzugehen. Beim Erhitzen mit Alkalien scheint das Cumalin in eine einbasische Oxysäure verwandelt zu werden, welche wahrscheinlich spontan in eine Aldehydsäure, die *Formylcrotonsäure* übergeht, die sich dann ebenso wie bei ihrer Entstehung aus Cumalinsäure durch Kohlensäureabspaltung und

---

[1]) JB. f. 1868, 374 ff. — [2]) JB. f. 1884, 1145 ff.

Umlagerung in Crotonaldehyd verwandelt. Während Cumalinsäureäther sich mit grofser Leichtigkeit mit Anilin und Phenylhydrazin vereinigt, verhält sich das Cumalin gegen dieselben völlig indifferent. Wird es jedoch mit verdünnten Alkalien erwärmt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und dann mit essigsaurem Anilin oder Phenylhydrazin versetzt, so entstehen gelbrothe Fällungen. Schliefslich weist v. Pechmann noch darauf hin, dafs die von Hantzsch[1]) durch Spaltung des Phenols mittelst Chlor in alkalischer Lösung erhaltene Verbindung vielleicht zu der hypothetischen Formylcrotonsäure in naher Beziehung steht.

P. van Romburgh[2]) studirte die *Einwirkung von Salpetersäure auf die Ester der Phenylamidoameisensäure*, und zwar zuerst auf den Phenylcarbaminsäure-Methyläther. Durch Kochen dieses *Phenylcarbaminsäure-Methyläthers* mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,46 erhielt Er einen *Dinitrophenylcarbaminsäure-Methyläther*, $C_6H_3(-NO_{2[4]}, -NO_{2[2]}, -NH_{[1]}-COOCH_3)$, welcher in feinen, gelblich weifsen, bei 127° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich in Aceton, Essigsäure, Essigäther, Chloroform und Benzol in der Kälte, in Alkohol und Aether in der Wärme, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther nur sehr wenig, in alkoholischem Ammoniak und wässeriger Potaschelösung gar nicht löst, sowie durch Kalilauge in ein bei 175° schmelzendes Dinitranilin übergeführt wird, das mit dem durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Dinitrobrombenzol erhaltenen identisch ist[3]). Salzsäure wirkt bei 150° nur sehr langsam auf den Dinitrokörper ein. Ein *Trinitrophenylcarbaminsäure-Methyläther*, $C_6H_2(-NO_{2[2]}, -NO_{2[4]}, -NO_{2[6]}, -NH_{[1]}-COOCH_3)$, wird erhalten, wenn man den Phenylcarbaminsäure-Methyläther, in dem fünffachen Gewichte Schwefelsäure gelöst, mit rauchender Salpetersäure im Ueberschufs behandelt. Derselbe ist identisch mit der von Hentschel[4]) als *Tetranitrodiphenylharnstoff* beschriebenen Verbindung, bildet feine, bei 192°

---

[1]) JB. f. 1890, 961. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 135; siehe auch JB. f. 1888, 765 ff.; f. 1889, 608 ff. — [3]) α-Dinitroanilin, JB. f. 1881, 522. — [4]) JB. f. 1885, 1452; f. 1886, 1300 f.

schmelzende Nadeln oder Tafeln und zeigt fast die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie der Dinitrokörper. Durch wässeriges oder alkoholisches Ammoniak, worin er leicht löslich ist, wird er in das bei 188° schmelzende Pikramid umgewandelt und ebenso beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° in Kohlensäure, Chlormethyl und Pikramid vom Schmelzpunkte 188° gespalten. In Potaschelösung löst er sich und zersetzt sogar Carbonate. Mit Kaliumcarbonat liefert er ein in heifsem Wasser lösliches Kaliumsalz, welches durch Silbernitrat in ein mit Jodmethyl reagirendes Silbersalz umgewandelt wird. Mit Dimethylamin verbindet er sich zu einer, gelbe, bei 138° unter Zersetzung schmelzende Krystalle bildenden *Verbindung* $C_8H_6N_4O_8.(CH_3)_2NH$. In analoger Weise erhält man durch Lösen des Phenylcarbaminsäure-Aethyläthers in Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 in der Kälte oder durch Kochen desselben mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,46 den schon von Hager[1]) beschriebenen *Dinitrophenylcarbaminsäure-Aethyläther*, $C_6H_3(-NO_{2[4]}, -NO_{2[2]}, -NH_{[1]}-COOC_2H_5)$, welcher in hellgelben, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt, ebenso wie der Dinitromethylester in Ammoniak, Kalilauge oder Potasche unlöslich ist, durch Kalilauge in das bei 175° schmelzende Dinitranilin umgewandelt und von concentrirter Salzsäure bei 150° nur langsam angegriffen wird. Durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 wird der Phenylcarbaminsäure-Aethyläther in den in gelblichweifsen, bei 144° schmelzenden Tafeln krystallisirenden *Trinitrophenylcarbaminsäure-Aethyläther*, $C_6H_2(-NO_{2[2]}, -NO_{2[4]}, -NO_{2[6]}, -NH_{[1]}-COOC_2H_5)$, übergeführt. Derselbe löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie der correspondirende Trinitromethylester, nur noch leichter, und wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180° in Kohlensäure, Chloräthyl und bei 188° schmelzendes Pikramid gespalten. In Potaschelösung löst er sich unter Kohlensäureentwickelung zu einem Kaliumsalz, $C_9H_7KN_4O_8$, welches in ein mit Jodmethyl reagirendes Silbersalz umgewandelt wurde. Mit Dimethylamin

---

[1]) JB. f. 1884, 688 ff.

giebt er eine bei 129° schmelzende, gelbe *Verbindung* $C_9H_8N_4O_8$ $.(CH_3)_2NH$ und beim Behandeln mit Ammoniak das bei 188° schmelzende Pikramid.

Andreas Kossel[1]) berichtete über *Abkömmlinge der Phenylamidoëssigsäure.* Die zu den Versuchen verwendete Phenylamidoessigsäure wurde nach den Angaben von Tiemann[2]) bereitet. Durch Sättigen von in Alkohol suspendirter Phenylamidoëssigsäure mit Salzsäuregas und Eindampfen der Lösungen erhielt Kossel folgende Chlorhydrate von Phenylamidoëssigestern: Das *Phenylamidoëssigsäure-Methylätherchlorhydrat*, $C_6H_5-CH(NH_2)$ $COOCH_3.HCl$, bei 224° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Benzol lösliche, in Aether unlösliche Krystallwarzen. Das homologe *Phenylamidoëssigsäure-Aethylätherchlorhydrat*, $C_6H_5CH(NH_2)COOC_2H_5$ $.HCl$, krystallisirt in langen, farblosen, bei 197° schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Aether nicht löslichen Nadeln. Das *Phenylamidoëssigsäure-Allylätherchlorhydrat*, $C_6H_5CH(NH_2)COOC_3H_5.HCl$, wird in weifsen, bei 220° sich bräunenden und bei 226° unter Zersetzung schmelzenden, in heifsem Alkohol leicht, in Wasser ziemlich leicht, in Benzol schwer, in Aether nicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Phenylamidoessigsäure-Amylätherchlorhydrat*, $C_6H_5CH(NH_2)COOC_5H_{11}.HCl$, bildet weifse, bei 154° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Benzol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. Die Abscheidung der Phenylamidoëssigsäureester aus ihren Chlorhydraten geschieht einmal durch Vertheilen derselben in Aether und Schütteln mit Silberoxyd, oder auch, indem man die Chlorhydrate in möglichst wenig Wasser löst, die Lösung mit Aether überschichtet und tropfenweise die berechnete Menge concentrirte Kalilauge zugiebt. Aus der mit Baryumoxyd getrockneten ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt und die so erhaltenen, rohen Phenylamidoëssigsäureester durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Der derart gewonnene *Phenylamidoëssigsäure-Methyläther*, $C_6H_5CH(NH_2)COOCH_3$, krystallisirt aus Ligroïn in langen, feinen, bei 32° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn

---

[1]) Ber. 1891, 4145. — [2]) JB. f. 1880, 835; f. 1881, 792 f.

und Wasser weniger leicht löslichen Nadeln, und zerfällt bei längerer Berührung mit Wasser in Phenylamidoëssigsäure und Methylalkohol. Der *Phenylamidoëssigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5CH(NH_2)COOC_2H_5$, ist ein bei 257° siedendes, hellgelbes Oel, welches sich ebenfalls in Berührung mit Wasser zersetzt. Der *Phenylamidoëssigsäure-Amyläther*, $C_6H_5CH(NH_2)COOC_5H_{11}$, wird als wasserklares, schweres Oel erhalten, welches selbst beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Der *Phenylamidoëssigsäure-Allyläther*, $C_6H_5CH(NH_2)COOC_3H_5$, ist ein wasserklares Oel. Ein dem von Curtius[1]) beschriebenen Anhydrid der Amidoessigsäure analoges *Phenylamidoëssigsäureanhydrid*, $C_6H_5CH(-CO-NH-, -NH-CO-)CHC_6H_5$, wird durch längeres Erhitzen des Phenylamidoëssigsäure-Methyläthers auf 160° als schneeweifses, bei 250° sich bräunendes, bei 274° unter völliger Zersetzung schmelzendes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur spurenweise lösliches Krystallpulver erhalten. Der *Phenyluramidoëssigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5CH(NHCONH_2)COOC_2H_5$, durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Phenylamidoessigsäure-Aethylätherchlorhydrat gewonnen, bildet eine weifse, bei 139° schmelzende, in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht lösliche Krystallmasse. Durch Kochen mit Wasser oder Verseifen mit Kalilauge oder Ammoniak wird er in das schon von Pinner[2]) erhaltene *α-Phenylhydantoïn*, $C_6H_5CH(-NH-CO, -CO-NH)$, übergeführt. *Phenylhippursäure-Aethyläther*, $C_6H_5CH(NHCOC_6H_5)COOC_2H_5$, wird durch Uebersättigen des Phenylamidoëssigsäure-Aethylätherchlorhydrats in wässeriger Lösung mit Kalilauge und Schütteln mit Benzoylchlorid in weifsen, bei 84° schmelzenden, in Alkohol und Aether löslichen Krystallen erhalten; dasselbe ist durch Verseifen mit Kalilauge in die bei 174° schmelzende, in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht lösliche, in weifsen Nadeln krystallisirende *Phenylhippursäure*, $C_6H_5CH(NHCOC_6H_5)COOH$, überzuführen. *Phenylthiouranilidoëssigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5CH(NHCSNHC_6H_5)COOC_2H_5$, durch Versetzen des Phenylamido-

---

[1]) JB. f. 1881, 769 f.; f. 1882, 903 ff. — [2]) JB. f. 1887, 688 ff.; f. 1888, 777 ff.

essigsäure-Aethyläthers in ätherischer Lösung mit Phenylsenföl dargestellt, bildet weiſse, bei 162° schmelzende, in heiſsem Alkohol lösliche, in Wasser und Aether unlösliche Krystalle. Durch Verseifen mit Säuren oder Alkalien wird er in das bei 233° schmelzende, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser wenig lösliche *Diphenylsulfhydantoïn*, $C_6H_5CH(-NH-CS, -CO-NC_6H_5)$, übergeführt, welches beim Erwärmen mit Kalilauge in Schwefelkalium und das Kaliumsalz der Phenyluranilidoëssigsäure zerfällt und sich dadurch von den von Liebermann[1]) beschriebenen Pseudosulfhydantoïnen unterscheidet. Durch Behandeln von Phenylamidoëssigsäure-Aethyläther mit Carbanil in ätherischer Lösung entsteht der, ein schneeweiſses, bei 165° schmelzendes, in heiſsem Alkohol leicht, in Wasser wenig, in Aether nicht lösliches Krystallpulver bildende *Phenyluranilidoëssigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5CH(NHCONHC_6H_5)COOC_2H_5$, welcher durch verdünnte Kalilauge zu der bei 154° schmelzenden, in heiſsem Wasser, Alkohol und Aether löslichen *Phenyluranilidoëssigsäure*, $C_6H_5CH(NHCONHC_6H_5)COOH$, verseift wird. *Aethylurethanophenylessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5CH(NHCOOC_2H_5)COOC_2H_5$, durch Einwirkung von Chlorameisensäure-Aethyläther (1 Mol.) in ätherischer Lösung auf Phenylamidoessigsäure-Aethyläther (2 Mol.) dargestellt, bildet lange, weiſse, bei 54° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln; er wird durch Verseifen mittelst starker Kalilauge in *Aethylurethanophenylessigsäure*, $C_6H_5CH(NHCOOC_2H_5)COOC_2H_5$, übergeführt, die in bei 155° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und heiſsem Wasser leicht, in Ligroïn kaum löslichen Krystallwarzen erhalten wird. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den Methyl- und Aethylester der Phenylamidoëssigsäure wurden nicht die erwarteten Phenyldiazoëssigäther, sondern Mandelsäure-Methyläther und Mandelsäure-Aethyläther erhalten. Dagegen entstand beim Behandeln des Phenylamidoëssigsäure-Aethyläthers mit Silbernitrit in ätherischer Lösung ein *Phenylamidoëssigsäure-Aethyläthernitrit*, $C_6H_5CH(NH_2)COOC_2H_5.HNO_2$,

[1]) JB. f. 1879, 356 und 358.

welches in kleinen, weifsen, bei 59° schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Das Nitrit zersetzt sich unter Stickstoffabgabe beim Schmelzen und ebenso unter starkem Aufbrausen beim Behandeln mit Säuren.

A. Reifsert und W. Kayser[1]) stellten im Hinblick auf die von A. Elbers[2]) beschriebene symmetrische Phenylhydrazidoessigsäure die *asymmetrische Phenylhydrazidoëssigsäure* auf folgende Weise dar: Durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Phenylhydrazin (2 Mol.) und Chloressigäther (1 Mol.) im Wasserbade erhielten Sie den *asymmetrischen Phenylhydrazidoëssigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5N(-NH_2, -CH_2COOC_2H_5)$, welcher aus Benzol in weifsen, bei 127° schmelzenden Nädelchen krystallisirt, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Benzol etwas schwerer, in Ligroïn und Wasser fast nicht löslich ist. Durch Behandeln mit verdünnter Alkalilauge in der Wärme wird er zu der *asymmetrischen Phenylhydrazidoëssigsäure*, $C_6H_5N(-NH_2, -CH_2COOH)$, verseift, welche feine, gelbliche Nädelchen bildet, die sich bei 125° bräunen und bei 130 bis 131° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Die asymmetrische Phenylhydrazidoëssigsäure ist sehr zersetzlich, ihre Salze sind theils sehr leicht löslich, theils wenig charakteristisch. In den meisten Lösungsmitteln ist die freie Säure leicht löslich, sie reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen und unterscheidet sich hierdurch von der Elbers'schen symmetrischen Säure. Die hier beschriebene asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure ist das niedrigste Homologe der von Reifsert[3]) früher beschriebenen unsymmetrischen α-Phenylhydrazidosäuren.

L. P. Kinnicutt und G. D. Moore[4]) berichteten über die *Einwirkung von Silbernitrat in alkoholischer Lösung auf Phenyldibrompropionsäure-Aethyläther*. Sie wiesen nach, dafs bei der schon früher von Kinnicutt und Sweetser[5]) studirten Einwirkung von Silbernitrat in alkoholischer Lösung auf Phenyldibrompropionsäure-Aethyläther *Phenyl-α-brom-β-nitropropionsäure-Aethyläther*, $C_6H_5CH(NO_2)CHBrCOOC_2H_5$, gebildet wird.

[1]) Ber. 1891, 1519. — [2]) JB. f. 1885, 1084 ff. — [3]) JB. f. 1884, 864 ff. — [4]) Am. Chem. J. 13, 204. — [5]) JB. f. 1885, 1945.

Derselbe bildet ein strohgelbes, süfslich riechendes, in Alkohol und Aether lösliches Oel, und destillirt bei 20 mm Druck unter Bromwasserstoffentwickelung zwischen 75 und 80° über. Der zwischen 75 und 85° siedende Antheil des Destillates erwies sich als Benzaldehyd, der zwischen 165 und 175° siedende dagegen enthielt noch Stickstoff und Brom; dieser letztere gab bei der Oxydation Benzaldehyd und nach Behandeln mit Aetznatron bei 131° schmelzende Monobromzimmtsäure.

S. Gabriel und G. Cohn[1]) haben die der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenylessigsäure[2]) entsprechend verlaufende *Einwirkung von Diphenylmaleïnsäureanhydrid auf Phenylessigsäure* studirt. Die Darstellung des Diphenylmaleïnsäureanhydrids geschah nach der von C. L. Reimer[3]) gegebenen Vorschrift. Dasselbe (25 g) wurde mit Phenylessigsäure (20 g) und geschmolzenem Natriumacetat (0,5 g) zwei Stunden lang auf 220 bis 225° erhitzt, die erkaltete, gepulverte Schmelze, nach dem Auswaschen mit Alkohol, aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, wonach ein in gelblichen Nadeln krystallisirender, bei 175 bis 176° schmelzender, in heifsem Alkohol schwer, in heifsem Eisessig und Aceton leicht, in Chloroform und heifsem Benzol sehr leicht löslicher *Körper*, $C_{23}H_{16}O_2$, entstand, welcher seiner Bildung nach als *Benzaldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C{-}C({=}CHC_6H_5, {-}O{-}CO{-}CC_6H_5)$, bezeichnet wird, zumal er nicht nur in seiner Bildungsweise, sondern auch in seinem ganzen Verhalten dem Benzalphtalid gleicht. — Analog dem Phtalsäureanhydrid zeigt auch das Diphenylmaleïnsäureanhydrid weiter die Fähigkeit, sich mit Phenol, Resorcin, Dimethylmetamidophenol zu färbenden Verbindungen zu condensiren; auch liefert es mit Chinaldin einen dem Chinophtalon ähnlichen Farbstoff. Schliefslich weisen die Obigen noch darauf hin, dafs auch das aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin durch Wasseraustritt entstehende *Chinophtalon*[4]) als Analogon des Benzalphtalids aufgefafst werden kann.

---

[1]) Ber. 1891, 3228. — [2]) JB. f. 1885, 971 ff. — [3]) JB. f. 1881, 324 ff. — [4]) JB. f. 1883, 1313 f.

L. Pesci[1]) berichtete über die *Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidoterpen.* Er erhielt durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (12 g) mit Amidoterpen (10 g) auf circa 170° und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Ligroïn *Pinenphtalimid*, $C_6H_4(-CO-, -CO-), NC_{10}H_{15}$, in schönen, rechtwinkeligen, farblosen, durchsichtigen Tafeln, welche bei 99 bis 100° (uncorr.) schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht in Wasser lösen. Durch Behandeln mit Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kaliumsalzes mit Salzsäure wird das Pinenphtalimid in die in feinen, farblosen Nädelchen krystallisirende, bei 109 bis 111° schmelzende *Pinenphtalaminsäure*, $C_6H_4(-COOH, -CONHC_{10}H_{15})$, übergeführt. Deren *Silbersalz*, $C_6H_4(-COOAg, -CONHC_{10}H_{15})$, ist ein weifser, amorpher Niederschlag.

C. Rahnenführer[2]) berichtete über die *Zusammensetzung und Krystallform des isophtalsauren Baryums.* Das *isophtalsaure Baryum*, $C_8H_4O_4Ba . 6H_2O$, scheidet sich nach Seinen Beobachtungen beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in grofsen, wohl ausgebildeten, lebhaft glänzenden Krystallen aus, welche dem triklinen System angehören, 6 Mol. Krystallwasser enthalten, und über Schwefelsäure bald, an der Luft dagegen nur äufserst langsam verwittern. Ueber die Krystallform des Salzes hat O. Heintze[3]) schon früher berichtet. Durch Umkrystallisiren des Salzes in der Wärme gewann Rahnenführer ein Salz, welches nur 4 Mol. Krystallwasser enthielt, doch hält Er die Existenz einer bestimmten Verbindung von dieser Zusammensetzung nicht für erwiesen, wie Er auch die Annahme für ebensowenig erwiesen hält, dafs neben dem Salze mit 6 Mol. Krystallwasser noch solche mit 3 Mol. Krystallwasser, wie Fittig und Velguth[4]) angeben, oder mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser, wie Kelbe[5]) angiebt, aus Lösungen krystallisiren.

A. Ruhemann[6]) veröffentlichte im Anschlufs an die Arbeiten von Gabriel[7]) über Benzalphtalid eine Untersuchung über

---

[1]) Gazz. chim. ital. 21a, 1. — [2]) Ann. Chem. 266, 30. — [3]) JB. f. 1885, 1502. — [4]) JB. f. 1867, 697 ff.; f. 1869, 415 ff. — [5]) JB. f. 1881, 355 ff. — [6]) Ber. 1891, 3964. — [7]) JB. f. 1878, 322 ff.; f. 1881, 798 ff.; f. 1885, 971 ff.;

p-Xylalphtalid, welches Er durch Condensation der *p-Tolylessigsäure* mit Phtalsäureanhydrid erhielt. Die p-Tolylessigsäure wurde nach der Methode von Radziszewsky und Wispeck[1]) durch Bromiren von p-Xylol, Ueberführen des erhaltenen p-Xylylbromids mittelst Cyankalium in das Nitril und Kochen des Nitrils mit alkoholischer Kalilauge dargestellt. Sie schmilzt bei 91° und siedet unter geringer Zersetzung bei 265 bis 267°. Durch Zusammenschmelzen der p-Tolylessigsäure mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat wurde dann das *p-Xylalphtalid*, $C_6H_4[-CO-O, -C=CH(C_6H_4, CH_3)]$, in schönen, gelben, bei 151° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff wenig, in siedendem Benzol und Chloroform leichter, in heifsem Eisessig sehr leicht löslichen Nadeln erhalten. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird das p-Xylalphtalid in die in weifsen, glänzenden Blättchen krystallisirende, bei 126° schmelzende und in den üblichen Lösungsmitteln, sowie auch in Alkalien leicht lösliche *o-Carbonsäure des p-Methyldesoxybenzoïns*, $C_6H_4(COOH, -COCH_2C_6H_4CH_3)$, übergeführt, welche beim Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 170° ein, schöne, schwach rosagefärbte, bei 126° schmelzende Nadeln bildendes *Oximidolacton*, $C_6H_4(-C-CH_2C_7H_7, -COON)$, giebt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° verwandelt sich das p-Xylalphtalid in das *Amid der p-Methyldesoxybenzoïn-o-carbonsäure*, $C_6H_4(-CONH_2, -COCH_2C_7H_7)$, welches eine weifse, krystallinische, bei 135 bis 140° schmelzende Verbindung vorstellt, die sich leicht unter Wasserabgabe zersetzt und dabei in das, in schönen, gelben, gut ausgebildeten, bei 203 bis 204° schmelzenden, rhombischen Säulen krystallisirende *p-Xylalphtalimidin*, $C_6H_4(-CO-NH, -C=CHC_7H_7)$, übergeht. — Mit Brom vereinigt sich das p-Xylalphtalid zu einem *Dibromür*, $C_6H_4(-COO, -CBr-CHBrC_7H_7)$,

f. 1887, 2123 ff.; E. Heilmann, JB. f. 1890, 1832 ff.; Gabriel und Cohn, dieser JB., S. 1937 f. — [1]) JB. f. 1882, 411 f.; f. 1885, 678 ff.

welches weiſse, feste, glänzende, bei 150° unter heftiger Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff schmelzende Prismen bildet. Analog dem Benzalphtalimidin [1]) geht auch das p-Xylalphtalimidin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in *p-Xylylphtalimidin*, $C_6H_4(-CONH, -CH-CH_2C_7H_7)$, über, welches in langen, glänzend weiſsen, bei 149° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich gegen wasserentziehende Mittel genau wie das Benzylphtalimidin verhält. Während p-Xylalphtalimidin in Chloroformlösung durch salpetrige Säure in ein, glänzend gelbe, bei 227° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildendes *Mononitro-p-xylalphtalimidin*, $C_6H_4[-CO-NH, -C{=}C(NO_2)C_7H_7]$, umgewandelt wird, giebt p-Xylalphtalid mit salpetriger Säure ein unter heftiger Zersetzung gegen 140° schmelzendes *Dinitroadditionsproduct*, $C_6H_4[-CO-O, -C(NO_2)-CH(NO_2)C_7H_7]$, welches beim Erhitzen in das schöne, gelbe Nadeln bildende, bei 205 bis 207° schmelzende, in Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer, in Chloroform und Benzol leichter lösliche *Mononitro-p-xylalphtalid*, $C_6H_4[-CO-O, -C{=}C(NO_2)C_7H_7]$, übergeht. Der letztere Körper zersetzt sich beim directen Erhitzen in Phtalsäureanhydrid und p-Tolylisocyanat, dagegen beim Erhitzen mit Kalilauge in Phtalsäureanhydrid und p-Tolylnitromethan. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor verwandelt sich das Nitro-p-xylalphtalid in *Iso-p-xylalphtalid*, $C_6H_4(-CO-O, -CH{=}CC_7H_7)$, welches weiſse, säulenförmige, bei 116° schmelzende Krystalle bildet und beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Ammoniak auf 100° leicht in *Iso-p-xylalphtalimidin*, $C_6H_4(-CO-NH, -CH{=}CC_7H_7)$ übergeht. Dieses krystallisirt in schönen, weiſsen, oft bis 1 cm langen, auf beiden Seiten zugespitzten, bei 226 bis 228° schmelzenden Säulen und wird durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in *α-Monochlor-(β)-p-tolylisochinolin*, $C_{16}H_{12}NCl$, umgewandelt, welches glänzende,

---

[1]) JB. f. 1885, 1492 ff.; f. 1887, 2123 ff.

weifse, bei 70 bis 71° schmelzende, in Chloroform, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer lösliche Blättchen bildet. Dieses α-Monochlor-(β)-p-tolylisochinolin giebt endlich beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor *β-p-Tolylisochinolin*, $C_{16}H_{13}N$, welches in schönen, glänzenden, weifsen, bei 78° schmelzenden, in allen üblichen Lösungsmitteln äufserst leicht löslichen, mit Wasserdämpfen nur sehr langsam flüchtigen Nadeln erhalten wird. Von Salzen des β-p-Tolylisochinolins krystallisirt das *Jodhydrat* in schönen, langen, schwefelgelben, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Das *Chlor-* und *Bromhydrat* desselben bilden derbe, weifse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Säulen. Das *Chromat* wurde in röthlichen, das *Pikrat* in gelben, das *Platinsalz*, $C_{32}H_{28}N_2Cl_6Pt$, endlich in gelbbraunen, fein verästelten, nadelförmigen Krystallen erhalten.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]) berichteten über die *Einwirkung von Alkalihypochloriten und -bromiten* auf *Succinimid*, *Phtalimid und Phtaldiamid.* Sie erhielten durch zweistündiges Erhitzen einer Lösung von Succinimid (1 Mol.) in einer 1 Mol. Kaliumhypobromit auf 6 Mol. Kalihydrat enthaltenden Lauge auf 60 bis 70° *β-Amidopropionsäure*, deren Abscheidung aus der Lösung folgendermafsen gelingt. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas ätherificirt. Das so gewonnene salzsaure Salz des β-Amidopropionsäureäthers wird mit Silbersulfat in das schwefelsaure Salz übergeführt, dieses mittelst Baryumhydroxyd zersetzt und das gewonnene β-amidopropionsaure Baryum mit Schwefelsäure zersetzt. Die so erhaltene *β-Amidopropionsäure* zeigt einen höheren Schmelzpunkt, nämlich 196°, wie sonst allgemein für sie angegeben wird. — In analoger Weise wird *Phtalimid* durch Lösen in einer 1 Mol. Hypobromit auf 3 Mol. Aetzkali enthaltenden Lauge, Zusatz von 3 Mol. Aetzkali zur Lösung und Erhitzen auf 80° in *Anthranilsäure* über-

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 4.

geführt. Nach dem Ansäuern des Reactionsproductes mit Essigsäure wird mittelst Kupferacetat ein fast unlösliches Kupfersalz ausgefällt, welches durch Schwefelnatrium zersetzt und in dieser Weise auf freie *Anthranilsäure* verarbeitet wird. Anstatt der Alkalihypobromite können auch die Hypobromite der alkalischen Erden und an Stelle der Hypobromite die Hypochlorite verwendet werden. Die Identität der hier erhaltenen Säure mit der Anthranilsäure wurde durch ihre Ueberführung in Salicylsäure und durch die krystallographische Untersuchung ihres 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden schwefelsauren Salzes nachgewiesen. Die aus dem Phtalimid gewonnene Anthranilsäure ist fast völlig rein und braucht nur noch durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt zu werden. Diese Methode der Gewinnung der Anthranilsäure gestattet ihre Darstellung in gröfserem Mafsstabe, welche im Hinblick auf die Gewinnung völlig reiner Salicylsäure aus Anthranilsäure, sowie auch auf die synthetische Bildung von Indigo [1]) aus der durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Anthranilsäure gewonnenen Phenylglycinorthocarbonsäure von grofser Bedeutung ist. Die sowohl alkoholische wie Essiggährung hindernde Wirkung der *Anthranilsäure* ist viel schwächer als die der Salicylsäure. Zur Verhinderung der Milchsäuregährung bedarf es drei- bis fünfmal so viel Anthranilsäure als Salicylsäure. Wegen ihres angenehmen Geschmacks empfiehlt sich aber in manchen Fällen trotzdem die Anwendung von Anthranilsäure. — Das nach den Angaben von Aschan [2]) dargestellte *Phtaldiamid* (1 Mol.) endlich liefert beim Erwärmen mit einer 1 Mol. Hypobromit auf 6 Mol. Aetzkali enthaltenden Lauge auf 80° *Benzoylenharnstoff*, $C_8H_6N_2O_2$, welcher aus dem Reactionsproduct durch Kohlensäure ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. Derselbe erwies sich als identisch mit der durch Erhitzen von Anthranilsäure und Harnstoff [3]) erhaltenen Verbindung. Bei der Anwendung von 2 Mol. Hypobromit auf 1 Mol. Phtaldiamid wurde ein *gebromter Benzoylenharnstoff* erhalten.

---

[1]) JB. f. 1890, 1116. — [2]) JB. f. 1886, 1448. — [3]) JB. f. 1869, 653; f. 1878, 772; f. 1889, 674 ff.

O. Doebner[1]) hat Seine Untersuchungen [2]) über *symmetrische Alkylisophtalsäuren* gemeinsam mit A. Foerster fortgesetzt. Er fand, dafs bei längerem Kochen der Mischung der Brenztraubensäure und der Aldehyde mit Barytwasser die Säuren stets in viel reinerem Zustande erhalten wurden, weil hierdurch die Zwischenproducte offenbar vollständiger in die Endproducte der Reaction übergeführt werden. Er erhielt die *Aethylisophtalsäure*, $C_6H_3[-C_2H_5, -COOH, -COOH]$, durch 15 bis 20stündiges Kochen einer Mischung von *Brenztraubensäure* (50 g) und Propionaldehyd (16 g) mit Barytwasser (120 g krystallisirtes Baryumhydroxyd in 1 Liter Wasser gelöst). Nach dem Abfiltriren des oxalsauren und kohlensauren Baryums wird die Lösung eingedampft und die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Die so erhaltene *Aethylisophtalsäure* bildet, aus einem Gemisch von gleichen Theilen Aceton und Wasser krystallisirt, bei 263° schmelzende Blättchen. Das in Wasser sehr leicht lösliche Baryumsalz, $C_{10}H_8O_4Ba . 5 H_2O$, welches in nadelförmigen Krystallen erhalten wird, enthält im lufttrockenen Zustande 5 Mol. Krystallwasser, von denen $3^1/_2$ Mol. bei 140° entweichen, während die letzten $1^1/_2$ Mol. selbst bei 200° nicht ausgetrieben werden. Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_8O_4Ca . 3 H_2O$, bildet prismatische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, die bei 130° entweichen. Die analog dargestellte *Isopropylisophtalsäure*, $C_6H_3[-CH(CH_3)_2, -COOH, -COOH]$, krystallisirt aus verdünntem Aceton in farblosen, bei 285° schmelzenden, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol leicht, in Petroläther nicht löslichen Blättchen. Deren *Baryumsalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ba . 2^1/_2 H_2O$, bildet kleine, prismatische, stark hygroskopische Krystalle. Das *Calciumsalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ca . 2^1/_2 H_2O$, wird ebenfalls in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2 . H_2O$, stellt ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver vor. Das *Bleisalz*, *Kupfersalz* und *Quecksilbersalz* sind ebenfalls schwer lösliche, nicht krystallinische Niederschläge. Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes wird die

[1]) Ber. 1891, 1746. — [2]) JB. f. 1890, 1877 ff.

Isopropylisophtalsäure in Kohlensäure und Isopropylbenzol gespalten. — Die ebenso aus Brenztraubensäure (50 g) und Isovaleraldehyd (25 g) dargestellte *Isobutylisophtalsäure*, $C_6H_3[-CH_2CH(CH_3)_2, -COOH, -COOH]$, krystallisirt aus verdünntem Aceton in farblosen, bei 269° schmelzenden Blättchen und verhält sich in ihren Eigenschaften der Isopropylisophtalsäure ganz analog. Deren *Baryumsalz*, $C_{12}H_{12}O_4Ba.3H_2O$, bildet prismatische, in Wasser sehr leicht lösliche und stark hygroskopische Krystalle. Von den 3 Mol. Krystallwasser, welche das Salz enthält, entweichen bei 140° nur $2^1/_2$ Mol. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{12}O_4Ca.2H_2O$, verliert seine 2 Mol. Krystallwasser schon bei 130°. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$, ist ein weifser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. — Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes mit Aetzkalk wird die Isobutylisophtalsäure in Isobutylbenzol und Kohlensäure zerlegt; durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird die erstere ferner zu Trimesinsäure oxydirt, welche letztere über 300° schmelzende, aber schon bei niedrigerer Temperatur sublimirende Prismen bildet. Das *Baryumsalz* krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, das *Silbersalz* in kleinen, farblosen Nadeln. — Die durch 15stündiges Kochen von Brenztraubensäure (50 g) und Benzaldehyd (30 g) mit der oben angegebenen Menge Barytwasser gewonnene *Phenylisophtalsäure*, $C_6H_3[-C_6H_5, -COOH, -COOH]$, krystallisirt in weifsen, glänzenden, über 310° schmelzenden, in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol leicht, in Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslichen Blättchen. Die Alkalisalze der Phenylisophtalsäure sind in Wasser leicht, die Salze der Erdalkalien und der meisten Metalle schwer löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_8O_4Ba)_2.9H_2O$, stellt kleine Nadeln vor; das *Calciumsalz*, $C_{14}H_8O_4Ca$, bildet keine Krystalle; das *Kupfersalz*, $C_{14}H_8O_4Cu$, zeigt ein blaugrünes, in Wasser schwer lösliches Pulver; das *Silber*- und *Bleisalz* sind weifse, schwer lösliche Niederschläge. Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes mit Aetzkalk spaltet sich die Phenylisophtalsäure in Diphenyl und Kohlensäure. — *Furfurisophtalsäure*, $C_6H_3[-C_4H_3O, -COOH, -COOH]$, durch Einwirkung von Barytwasser auf ein Gemisch von Furfurol (28 g) und Brenztraubensäure (50 g) be-

reitet, bildet derbe, glänzende, etwa bei 290° unter Zersetzung schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol leicht lösliche Nadeln, deren *Blei-*, *Silber-* und *Kupfersalz* schwer lösliche Niederschläge sind. Beim Erhitzen des trockenen Silbersalzes wurde ein öliger Körper erhalten, welcher wahrscheinlich *Furfurbenzol*, $(C_4H_3O)C_6H_5$, ist.

Ad. Claus und C. Groneweg [1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Dichlorphtalsäure und einige Derivate des o-Xylols*. Die Darstellung einer (4,5-)Dichlorphtalsäure gelingt, wie auch schon früher [2]) angegeben, am besten durch Erhitzen von (4,5)-Dichlor-o-xylol mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,15 im geschlossenen Rohre. Die so gewonnene *(4,5)-Dichlorphtalsäure*, $C_8H_4Cl_2O_4$, bildet kleine, farblose, bei 183° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser mäfsig lösliche Nädelchen. Sie sublimirt bei etwa 130° und verwandelt sich dabei in das, lange, farblose, bei 143° (uncorr.) schmelzende Nadeln zeigende *Anhydrid*, welches von Wasser nur sehr langsam angegriffen, leichter durch Behandeln mit Kalilauge und Fällen mit Säure in das Säurehydrat zurückverwandelt wird. Hierdurch verhält sich die (4,5)-Dichlorphtalsäure völlig verschieden von der von Claus und Kautz (l. c.) beschriebenen, in derben, verwachsenen Prismen krystallisirenden (3,6)-Dichlorphtalsäure, deren Anhydrid gleichfalls den Schmelzpunkt 183° zeigt. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* wurden als farblose, undeutlich krystallinische, körnige Aggregate erhalten. Das *Ammoniumsalz* bildet kleine Nädelchen. Das *Baryumsalz*, $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba.2H_2O$, krystallisirt in prachtvollen, farblosen, quadratischen, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslichen Tafeln, die an den Kanten durchsichtig und glasglänzend, in der Mitte verwachsen sind. Das *Calciumsalz*, $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ca.4H_2O$, bildet farblose Prismen, die in Wasser leichter löslich sind wie das Baryumsalz. Das *Kupfersalz* wird in kleinen, hellblauen, in Wasser leicht löslichen Krystall-

---

1) J. pr. Chem. [2] 43, 252. — 2) Claus und Kautz, JB. f. 1885, 737 f.

aggregaten erhalten. Durch trockene Destillation des Calciumsalzes wurde *o-Dichlorbenzol* als hellgelbes, gegen 180⁰ siedendes Oel gewonnen, welches durch Eintragen in die zwei- bis dreifache Menge Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 in das bei 43⁰ schmelzende *(1,2)-Dichlor-(4)-nitrobenzol* übergeführt wurde. Neuerdings ist es Claus und Berkefeld[1]), gelungen durch Umwandlung des aus dem Dichlor-o-xylol erhaltenen Dinitroproductes über die Diamidoverbindung in das Dichlor-o-xylochinon, für die beiden Nitrogruppen mit Sicherheit die Parabeziehung zu einander und damit die Stellung (4,5) für die beiden Chloratome gegenüber den Methylgruppen (1,2) des o-Xylols, und somit auch in der Dichlorphtalsäure nachzuweisen. Bezüglich des von Kautz[2]) beschriebenen *Monochlor-o-xylols* vom Siedepunkte 205⁰ (uncorr.) und der beiden von Krüger[3]) erhaltenen isomeren Monochlor-o-xylole vom Siedepunkte 189,5 und 191,5⁰ (corr.) constatiren Claus und Groneweg, dafs Sie bei der Chlorirung von o-Xylol neben dem bei 127⁰ siedenden (4,5)-Dichlor-o-xylol stets nur ein und zwar das *(4)-Chlor-(1,2)-xylol* erhalten haben, dessen Siedepunkt bei 195⁰ (uncorr.) liegt. — Hieran anschliefsend wurden noch einige von Groneweg dargestellte Derivate dieses bei 195⁰ siedenden (4)-Chlor-o-xylols beschrieben. *(4)-Monochlor-(5)-nitro-(1,2)-xylol*, $C_8H_8ClNO_2$, durch Behandeln des Chlorxylols mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 erhalten, bildet kleine, bei 73⁰ (uncorr.) schmelzende Nadeln. *(4)-Monochlor-(5)-brom-(1,2)-xylol*, C_8H_8ClBr, durch Behandeln des Chlorxylols mit Brom in Chloroformlösung bei Gegenwart von Eisen dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bis zu 5 cm langen, gerifften, bei 75⁰ (uncorr.) schmelzenden Nadeln und Nadelaggregaten. Durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure wird es in das, kleine, farblose, bei 223⁰ (uncorr.) schmelzende, in Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol schwerer lösliche Prismen bildende *(4)-Monochlor-(5)-bromnitro-(1,2)-xylol*, $C_8H_7ClBrNO_2$, umgewandelt. Durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,1 im geschlossenen Rohre wird das Chlorbrom-

[1]) Die Versuche werden in nächster Zeit mitgetheilt. — [2]) JB. f. 1885, 737 f. — [3]) Daselbst, S. 740 f.

o-xylol zu der entsprechenden *(4)-Monochlor-(5)-bromphtalsäure*, $C_8H_4ClBrO_4$, oxydirt, welche farblose, platte, perlmutterglänzende, zu blättchenähnlichen, dünnen Aggregaten sich zusammenlegende, bei 205° (uncorr.) schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln bildet. Die Säure sublimirt schon gegen 120° unter Bildung ihres in Form von kleinen, bei 185° (uncorr.) schmelzenden Nadeln erscheinenden *Anhydrides*. Das *Natriumsalz*, $C_8H_2ClBrO_4Na_2 . 3H_2O$, wird als weifse, undeutlich krystallinische, mehr blumenkohlähnliche Salzmasse erhalten. Das *Baryumsalz*, $C_8H_2ClBrO_4Ba . 3H_2O$, bildet feine, glänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche Nädelchen. Das aus dem bei 237° siedenden Dichlor-o-Xylol durch directes Bromiren bei Gegenwart von Eisen in der Kälte dargestellte *(4,5)-Dichlor-(3)-brom-(1,2)-xylol*, $C_8H_7Cl_2Br$, wird aus Alkohol krystallisirt in feinen, farblosen, sich filzartig zusammenlegenden, bei 90° (uncorr.) schmelzenden Krystallen erhalten.

H. Hähle[1]) berichtete über eine *neue Darstellungsweise von Phenoldicarbonsäuren*. Er fand, dafs, wenn man gemäfs der Schmitt'schen[2]) Salicylsäuresynthese Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung des *Salicylsäure-Methyläthers* unter erhöhtem Druck bei höherer Temperatur einwirken läfst, die Darstellung der von Reimer und Tiemann[3]) zuerst beschriebenen *benachbarten Oxyisophtalsäure* in glattester Weise gelingt. Zur Darstellung des *Natriumsalzes des Salicylsäure-Methyläthers* wird dieser Salicylsäureester in dem gleichen Volum Alkohol (96 Proc.) gelöst, bei 0° mit der entsprechenden Menge ebenfalls mit dem gleichen Volum Alkohol versetzter Natronlauge vermischt, das ausfallende Natriumsalz mit Alkohol und Aether gewaschen, abgeprefst und bei circa 140° im Vacuum zur staubigen Trockne gebracht. Beim 24stündigen Erhitzen mit überschüssiger Kohlensäure im Autoclaven auf 150° nimmt das Natriumsalz des Salicylsäure-Methyläthers 1 Mol. Kohlensäure auf, wobei es in das gleiche Salz des *sauren Methylesters der Oxyisophtalsäure*, $C_6H_3(OH, COONa, COOCH_3)$, übergeführt wird. Daneben finden

---

1) J. pr. Chem. [2] 44, 5. — 2) JB. f. 1885, 1477 ff. — 3) JB. f. 1877, 777 ff.

sich noch geringe Mengen von Salicylsäure-Methyläther und Methylsalicylsäure-Methyläther. Der *saure Methylester der Oxyisophtalsäure*, $C_6H_3(OH, COOH, COOCH_3)$, bildet eigenthümlich sternförmig gruppirte, flache Nadeln, die beim Pulverisiren stark elektrisch werden. Die wässerige Lösung desselben zeigt eine intensiv blaue Fluorescenz und giebt mit Eisenchlorid eine carminrothe Färbung. Er schmilzt bei 135°, aber auch schon beim Erhitzen unter Wasser, und ist leicht löslich in Alkohol wie Aether, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Das *Natriumsalz*, $C_6H_3(OH, COONa, COOCH_3) . H_2O$, krystallisirt in feinen, farblosen, concentrisch gruppirten, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Die wässerige Lösung besitzt eine prächtige, blaue Fluorescenz und giebt mit Silber- resp. Bleilösung gelatinöse, beim Kochen mit Wasser krystallinisch werdende Niederschläge. Zink-, Quecksilber- und Barytlösung geben mit ihr keine Fällung. Durch Erhitzen mit Kali oder Salzsäure wird der saure Methylester leicht zu der *benachbarten Oxyisophtalsäure* verseift, welche dabei in zolllangen, farblosen, bei 243° schmelzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln sich abscheidet. Wird bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf den *Natriumsalicylsäure-Methyläther* die Temperatur auf 170° und darüber gesteigert, so wird fast kein saurer Methylester erhalten, sondern statt desselben die freie Dicarbonsäure, deren Bildung, analog der Entstehung von Methylsalicylsäure aus Gaultheriaöl auf eine Umsetzung des primär gebildeten Natriumsalzes des Oxyisophtalsäure-Methyläthers mit noch vorhandenem Salicylsäure-Methyläther zurückzuführen ist. Die Folge dieses Processes ist weiter auch das Auftreten des oben erwähnten Methylsalicylsäure-Methyläthers. Neben der benachbarten Oxyisophtalsäure bildet sich ferner stets die *isomere*, von Ost[1]) erhaltene unsymmetrische Oxyisophtalsäure; die Trennung der beiden Säuren gelingt aber leicht mit Hülfe ihrer Baryumsalze, indem das Baryumsalz der benachbarten Oxyisophtalsäure schwer löslich, das der anderen Säure leicht löslich ist. Bemerkenswerth ist, dafs die wässerige

---

[1]) JB. f. 1876, 590 ff.; f. 1877, 784 ff.

Lösung eines Gemisches von Salicylsäure und benachbarter Oxyisophtalsäure beim Versetzen mit verdünnter Eisenchloridlösung zunächst die der letzteren eigenthümliche blutrothe Färbung zeigt, während das für die Salicylsäure charakteristische Violett erst auf Zusatz von mehr Eisenchlorid zu erkennen ist. Schliefslich wurde noch der *Phenylester der benachbarten Oxyisophtalsäure* nach der Seifert'schen[1]) Methode dargestellt und derart in wohl ausgebildeten, farblosen, bei 99° schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten. Von den ihm nahestehenden Salol unterscheidet sich dieser Phenylester durch ein eigenthümliches, ziemlich beständiges *Natriumsalz*, $C_6H_3(ONa)(COOC_6H_5)_2$, welches ein hellgelbes, feines, beim Kochen mit Alkohol unter Zersetzung sich lösendes Pulver vorstellt. Wird die Natriumverbindung des *Salicylsäure-Aethyläthers* in analoger Weise der Einwirkung der Kohlensäure unterworfen, so erhält man dieselbe Oxyisophtalsäure. *Salol* dagegen läfst sich nicht auf dieselbe Weise behandeln, weil es sich schon beim Behandeln mit alkoholischem Natron in Natriumsalicylsäure-Aethyläther und Phenol umlagert. — Bei der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf den *Natrium-p-oxybenzoësäure-Aethyläther* bei 160 bis 170° bildet sich das in prachtvollen, farblosen Prismen krystallisirende *Natriumsalz des sauren Aethylesters der* Ost-schen (l. c.) *unsymmetrischen Oxyisophtalsäure*, $C_6H_3(OH, COONa, COOC_2H_5)$. Der durch Fällen der wässerigen Lösung dieses Salzes gewonnene *saure Aethylester* krystallisirt aus Alkohol in farblosen, monoklinen, bei 194 bis 195° schmelzenden Blättchen. Das *Ammoniumsalz* desselben bildet grofse Prismen, das *Silbersalz* farblose, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln. Durch Verseifen des sauren Aethylesters mit Alkali oder Salzsäure erhält man die bei 305° schmelzende *unsymmetrische Oxyisophtalsäure* von Ost (l. c.), welche noch durch ihren bei 32° schmelzenden Diäthylester identificirt wurde. Durch Behandeln mit Phenol (9 g) und Phosphoroxychlorid (5 g) nach der Seiffert'schen Methode (l. c.) wird der Oxyisophtalsäure-Monoäthyläther (10 g) in den in farblosen, bei 64 bis 65° schmelzenden Nadeln kry-

[1]) JB. f. 1885, 1225.

stallisirenden *o-Phenyl-p-äthyl-a-oxyisophtalsäure-Aethyläther*, $C_6H_2(OH, COOC_2H_5, COOC_6H_5)$, verwandelt, welcher ebenfalls leicht ein Natriumsalz bildet. Der Natrium-p-oxybenzoësäure-Methyläther läſst sich mit Hülfe der Schmitt'schen (l. c.) Reaction in gleicher Weise in die Ost'sche Oxyisophtalsäure überführen. Unterwirft man endlich auch das Natriumsalz des *m-Oxybenzoësäure-Aethyläthers* bei circa 170° der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck, so nimmt es ebenfalls 1 Mol. Kohlensäure auf und aus dem Reactionsproducte wird mittelst Salzsäure der *saure Aethylester* der von Burkhardt [1]) zuerst beschriebenen *Oxyterephtalsäure* gewonnen.

R. Schmitt und H. Haehle [2]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Brenzcatechincarbonsäuren*. Sie fanden, daſs, wenn man das trockene *Natriumsalz des Brenzcatechins*, welches sich an der Luft momentan schwarz färbt und daher in einer indifferenten Atmosphäre dargestellt werden muſs (wobei es dann als weiſses, in Alkohol und Aether unlösliches, in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten wird, das im Wasserstoffstrom auf 220° unzersetzt erhitzt wird und so zur absoluten Trockne gebracht werden kann) bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von wasserfreiem Kohlendioxyd unter hohem Druck aussetzt, dasselbe sofort 2 Mol. Kohlensäure absorbirt und in *o-phenylenkohlensaures Natrium* übergeht. Dieses setzt sich beim längeren Erhitzen in einem Autoclaven, in welchem sich gepreſste Kohlensäure befindet, auf 120 bis 140° in das *Natriumsalz der Brenzcatechinmonocarbonsäure* um, welches, wenn man die Temperatur auf circa 210° steigert, quantitativ in das *Natriumsalz der Brenzcatechindicarbonsäure* umgewandelt wird. Bei Temperaturen, welche zwischen 140 und 210° liegen, bilden sich beide Säuren und zwar steigert sich die Menge der erhaltenen Dicarbonsäure entsprechend der Temperaturzunahme. In Folge der Leichtlöslichkeit der Monocarbonsäure und der Unlöslichkeit der Dicarbonsäure in Wasser gelingt die Trennung der beiden Säuren leicht. Die *Brenzcatechinmonocarbonsäure* schmilzt bei 204°, ihr

---

[1]) JB. f. 1887, 768 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 44, 1.

Aethylester bei 63 bis 64°. Die *Brenzcatechindicarbonsäure* dagegen, $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$, bildet feine, farblose, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende, in heifsem Wasser und Chloroform schwer, in kaltem Wasser nur spurenweise, in Alkohol und Aether leichter lösliche, unter Kohlensäureabspaltung bei 290° schmelzende Nädelchen. Alle Lösungen der Säure zeigen eine tiefblaue Fluorenscenz; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief indigoblau, durch Bleizuckerlösung gelb gefärbt. Das *Natriumsalz* derselben, $C_6H_2(OH)_2(COONa)_2 . 2H_2O$, krystallisirt in farblosen, stark blau fluorescirenden, concentrisch gruppirten, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslichen Prismen. Das *Baryumsalz* wird in büschelförmig verwachsenen, farblosen, selbst in heifsem Wasser schwer löslichen Prismen erhalten. Das *Silbersalz*, $C_6H_2(OH)_2(COOAg)_2$, ist ein weifser, amorpher, beim Erhitzen mit Wasser unter starker Schwärzung sich zersetzender Niederschlag. Das *basische Bleisalz*, $C_6H_2O_2Pb(COO)_2Pb$, bildet einen gelben, amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Bleiacetat fällt aus der wässerigen Lösung der Säure einen gelben, aus einem molekularen Gemenge von *basischem* und neutralem Salz, $C_6H_2O_2Pb(COO)_2Pb . C_6H_2(OH)_2(COO)_2Pb$, bestehenden Niederschlag. Der *Dimethylester*, $C_6H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$, krystallisirt in feinen, farblosen, bei 145° schmelzenden Nadeln. Er ist in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig, in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Aether mit blauer Fluorescenz leicht löslich. Der *Diäthylester* bildet farblose, prismatische, bei 89 bis 90° schmelzende Tafeln. Die hier beschriebene Brenzcatechindicarbonsäure ist die bis jetzt noch nicht bekannte *o-Dioxyterephtalsäure*, $C_6H_2(COOH_{[1]}, OH_{[2]}, OH_{[3]}, COOH_{[4]})$, und isomer mit der von Herrmann[1]) beschriebenen p-Dioxyterephtalsäure.

E. Külz[2]) berichtete über einige *gepaarte Glykuronsäuren.* Nach Seinen Untersuchungen erscheinen nach Verfütterung von *Phenol*, *Hydrochinon*, *Resorcin*, *Thymol* und rechtsdrehendem *Terpentinöl* in den linksdrehenden *Harnen* von Kaninchen die mit den genannten Verbindungen gepaarten Glykuronsäuren,

[1]) JB. f. 1882, 893 ff. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 915.

welche beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge wieder in ihre Bestandtheile, Phenol etc. nebst Glykuronsäure, zerfallen. Bei der Spaltung der *Resorcinglykuronsäure* entsteht Benzoësäure in geringer Menge. Resorcin giebt nach Külz die Seliwanoff'sche Fruchtzuckerreaction [1]). Die *Phenylglykuronsäure*, $C_6H_{11}(C_6H_5)O_7$, krystallisirt aus Wasser in langen, asbestartigen Nadeln, sublimirt schon unter 100° und schmilzt bei etwa 148°. Das *Kalium*- und *Natriumsalz* krystallisiren ebenfalls. Die *Hydrochinon*-, *Resorcin*- und *Thymolglykuronsäure* und ebenso ihre Salze krystallisiren nicht. Die *Terpinolglykuronsäure* ist amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. In wässeriger Lösung wird sie durch Bleiessig gefällt. Auch ihr *Baryum*-, *Kalium*-, *Natrium*- und *Silbersalz* sind amorph. Ihr Spaltungsproduct, *Terpentinol* genannt, welches wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{16}O$ besitzt, wird als farbloses, in Wasser unlösliches und mit Wasser destillirbares Oel erhalten.

J. Stieglitz [2]) berichtete über *Benzochinoncarboxylsäuren*, aus deren Gruppe bis jetzt nur eine Verbindung, die von J. U. Nef [3]) beschriebene Trimethylchinoncarboxylsäure bekannt ist. Er erhielt den *p-Dichlorchinondimalonsäure-Aethyläther*, $C_6Cl_2O_2[CH(-COOC_2H_5,-COOC_2H_5)]_2$, durch Behandeln von *Chloranil* (1 Mol.) in Benzol- oder Acetonlösung mit Natriummalonsäureäther (4 Mol.) in absolut alkoholischer Lösung. Die Reaction erfolgt schon in der Kälte und wird durch einige Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Der so gewonnene Paradichlorchinondimalonsäure-Aethyläther bildet hellgelbe, in kaltem Alkohol, Aether und Benzol schwer, in Chloroform und heifsem Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. In Natron- und Kalilauge löst er sich mit tief violetter Farbe, in Ammoniak mit tief marineblauer, nach einiger Zeit verschwindenden Färbung. Durch Reduction mit schwefliger Säure in wässeriger oder Acetonlösung oder mit Zinkstaub und Eisessig wird er in *p-Dichlorhydrochinondimalonsäure-Aethyläther*, $C_6(OH)_2Cl_2$[CH

---

[1]) ? Vgl. die Abhandlung JB. f. 1889, 2521. — [2]) Am. Chem. J. 13, 38. — [3]) JB. f. 1886, 1414 ff.

$(-COOC_2H_5, -COOC_2H_5)]_2$, übergeführt, welcher in weifsen Nadeln erhalten wird, die bei 160 bis 161° zu einer völlig farblosen Flüssigkeit schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich sind und sich in Ammoniak mit wieder verschwindender tiefblauer Farbe, in fixen Alkalien mit bleibender dunkelvioletter Farbe lösen. Durch oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid, wird die Hydrochinonverbindung wieder in die Chinonverbindung zurück verwandelt. Durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak läfst sich der Paradichlorchinondimalonsäure-Aethyläther in *p-Diamidochinondimalonsäure-Diäthyläther*, $C_6(NH_2)_2O_2[CH(-COOC_2H_5, -COOC_2H_5)]_2$, überführen, welcher in mikroskopischen, langen, flachen, rothen, bei 159 bis 160° schmelzenden Prismen krystallisirt, die sich wohl in Alkalien, aber nicht in Säuren lösen. Durch einige Minuten nur dauerndes Behandeln mit Natronlauge im Ueberschufs wird der Paradichlorchinondimalonsäure-Aethyläther zu *p-Monochlorhydroxychinon*, $C_6(OH)H_2ClO_2$, verseift, welches dunkelrothe Tafeln bildet, die unter leichter Zersetzung und ohne zu schmelzen sublimiren, sowie leicht in Alkalien, Alkohol und Aceton, schwerer in Aether sich lösen. Läfst man den p-Dichlorchinondimalonsäure-Aethyläther mit der Natronlauge eine Stunde lang in Berührung, so wird, indem beide Chloratome durch Hydroxyl ersetzt werden, ein *p-Dihydroxychinon* gebildet, welches sich als völlig identisch mit dem Paradihydroxychinon von Nietzky und Löwy[1]) erwies. Diese Bildung des Paradihydroxychinons beweist, dafs alle hier beschriebenen Verbindungen Paraderivate des Benzols sind. Im Anschlufs hieran weist Stieglitz noch auf eine Vereinfachung der Methode von Herrmann[2]) und Böninger[3]) zur Darstellung von *Dibromchinonterephtalsäure-Aethyläther* hin, nach welcher der Succinylobernsteinsäureäther (1 Mol.) in Chloroformlösung mit Brom (1 Mol.) behandelt, die Lösung mit einer wässerigen Lösung von Schwefligsäure geschüttelt, und der nach dem Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibende rohe Dihydroxyterephtalsäure-Aether in warmem Eisessig und Wasser

[1]) JB. f. 1886, 1395 ff.; f. 1888, 1651 ff.; f. 1889, 1747 ff. — [2]) Ber. 1886, 2234; in den JB. nicht übergegangen. — [3]) JB. f. 1888, 1893 ff.

(5 Proc. des Gewichtes des Eisessigs) gelöst, sowie mit Brom, der dreifach äquivalenten Menge, versetzt wird. Oder der Succinylobernsteinsäureäther kann zu dem Ende auch direct in Eisessig gelöst und in einer Operation mit Brom und Wasser behandelt werden. Auf diese Weise wird der Dibromchinonterephtalsäureäther im Allgemeinen direct in völlig reinem Zustande erhalten.

M. Dittrich und V. Meyer[1]) bestätigten in einer Untersuchung über die *Abkömmlinge des Dinitrophenylessigäthers* die Auffassung der durch Behandeln des Einwirkungsproductes von Diazobenzolchlorid auf den Dinitrophenylessigäther mit alkoholischem Kali sich bildenden Säure als *Mononitrophenylisindazolcarbonsäure* einmal in der Weise, dafs Sie den durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf den Dinitrophenylessigäther entstehenden Ester, $C_6H_3(NO_2)_2-C(COOCH_3)=NNHC_6H_5$, durch Behandeln mit alkoholischer Zinkchlorürlösung und Salzsäure in eine, orangerothe Krystalle bildende, als Hydrazon des Nitroisatins erscheinende Verbindung überführten, und ferner dadurch, dafs Sie nachwiesen, dafs, da die Constitution der Dinitrophenylessigsäure als die einer Orthoparaverbindung festgestellt ist, und nach der Annahme für die Indazolbildung das Vorkommen einer Nitrogruppe in der Orthostellung nothwendig ist, die unter Verlust einer Nitrogruppe vor sich gehende Indazolbildung nicht stattfindet, wenn in einem, dem Benzolazoderivat des Dinitrophenylessigäthers analog constituirten Körper die Nitrogruppe sich nicht in der Orthostellung befindet, wie es bei dem aus dem Mesitylen, welches die Bildung einer orthonitrirten Phenylessigsäure von vornherein völlig ausschliefst, dargestellten Hydrazon des Dinitromesitylglyoxylsäure-Methyläthers der Fall ist. Zu dem Ende wurde *Mesitylmethylketon (Acetonmesitylen)*, $C_6H_2(CH_3)_3COCH_3$ welches, nach der Friedel-Craffts'schen[2]) Methode aus Acetylchlorid und Mesitylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt, eine bei 235 bis 236° siedende Flüssigkeit von sehr charakteristischem, unangenehmem

---

[1]) Ann. Chem. 264, 129; siehe auch JB. f. 1887, 620 ff.; f. 1888, 1947 ff.; f. 1889, 1056 f. — [2]) JB. f. 1877, 320 f.; f. 1884, 528.

Geruch bildet, nach der Methode von Glücksmann[1]) in *Mesitylglyoxylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3COCOOH$, übergeführt. Dieselbe bildet gut ausgebildete, ziemlich grofse, schwach gelb gefärbte, unter dem Mikroskop ganz wie Steinsalzwürfel aussehende Krystalle, welche unter vorherigem Erweichen bei 112 bis 115° schmelzen und sich in Schwefelkohlenstoff wie Ligroïn schwer lösen, während sie sich in den übrigen Lösungsmitteln und auch in Wasser beim Kochen lösen, sowie beim Erkalten als langsam erstarrendes Oel wieder abscheiden. Durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,67 und rothem Phosphor nach dem Vorgange von Claisen[2]) wurde sie in die in feinen Nädelchen krystallisirende, bei 166 bis 167° schmelzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Ligroïn nur in der Wärme lösliche *Mesitylessigsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3CH_2COOH$, übergeführt, welche durch Kochen mit rother, rauchender Salpetersäure in die in feinen, glänzenden, bei 243° schmelzenden Nädelchen krystallisirende *Dinitromesitylessigsäure*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2CH_2COOH$, umgewandelt wurde. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure liefs sich *Dinitromesitylessigsäure-Methyläther*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2CH_2COOCH_3$, in breiten, glänzenden, bei 140 bis 141° schmelzenden Blättchen erhalten, welche mit Diazobenzolchlorid zu combiniren aber nicht gelang. Die Mesitylglyoxylsäure geht beim Kochen mit rother, rauchender Salpetersäure unter Kohlensäureabspaltung in eine bei 225° schmelzende Säure, wahrscheinlich *Dinitromesitylbenzoësäure* (Dinitro-β-isodurylsäure), über, wird aber beim Behandeln mit der gleichen Salpetersäure, jedoch in der Kälte, in *Dinitromesitylglyoxylsäure*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2COCOOH$, umgewandelt, welche feine, bei 178 bis 180° schmelzende, bei circa 213° sich zersetzende, in Ligroïn schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht lösliche Nädelchen bildet. Dieselbe verwandelt sich beim Kochen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin in verdünnter, alkoholischer Lösung in das in feinen, gelben, bei 202° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen krystallisirende *Hy-*

---

[1]) JB. f. 1890, 1323. — [2]) JB. f. 1877, 761 ff.

drazon, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2C{=}(N{-}NHC_6H_5)COOH$. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Dinitromesitylglyoxylsäure wurde der *Dinitromesitylglyoxylsäure-Methyläther*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2COCOOCH_3$, in breiten, glänzenden, bei 158 bis 160° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Ligroïn schwer, in Benzol und Chloroform leichter löslichen Nadeln gewonnen und durch Kochen mit überschüssigem, essigsaurem Phenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung in das *Hydrazon*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2C{=}(N{-}NHC_6H_5)COOCH_3$, übergeführt, welches gelbe, bei 197 bis 198° schmelzende, und zwischen 210 und 220° sich zersetzende Nadeln bildet. Dieses Hydrazon des Dinitromesitylglyoxylsäure-Methyläthers wird nun beim Behandeln mit wässerigem Kali in alkoholischer Lösung nicht wie das Benzolazoderivat des Dinitrophenylessigäthers unter Abspaltung einer Nitrogruppe und Verseifung des Esters in ein Indazolderivat, sondern einfach in das *Salz* $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2C{=}(N{-}NKC_6H_5)COOCH_3$ übergeführt. Hieran anschliefsend wurde noch versucht, das der Mesitylglyoxylsäure isomere, wieder eine Nitrogruppe in der Orthostellung zu der Gruppe COCOOH enthaltende Derivat der Pseudocumylglyoxylsäure darzustellen, da dieser Körper dann wieder die eigenthümliche Reaction der Indazolbildung hätte geben müssen. Der Versuch führte aber zu keinem Resultat wegen der Unmöglichkeit, die Pseudocumylglyoxylsäure zu dinitriren. Analog dem Mesitylmethylketon wurde das auch schon von Claus und Schmid[1]) dargestellte *Pseudocuminylmethylketon (Acetopseudocumol)*, $C_6H_2(CH_3)_3COCH_3$, als schwach gelb gefärbte, bei 249 bis 252° siedende Flüssigkeit erhalten und nach der Vorschrift von Glücksmann (l. c.) in die *Pseudocumylglyoxylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3COCOOH$, übergeführt, welche farblose, feine, bei circa 75° schmelzende Nädelchen bildet. Beim Behandeln der Säure mit rother, rauchender Salpetersäure konnte nur ein gegen 160° schmelzendes Mononitroderivat, aber kein Dinitroderivat erhalten werden. — Schliefslich bemerkten Dieselben[2]) noch, dafs einige der von Ihnen hier dargestellten Verbindungen

[1]) JB. f. 1887, 1404 ff. — [2]) Ann. Chem. 266, 29.

(Acetomesitylen, Acetopseudocumol, Mesitylglyoxylsäure, Mesitylessigsäure und Pseudocumolglyoxylsäure) schon von Claus[1]) beschrieben seien.

L. Schulhöfer[2]) berichtete über die *Einwirkung von Zinnchlorür auf Mononitrophenylindazolcarbonsäure*. Das nach der Vorschrift von Alex. Meyer[3]) aus Dinitrophenylessigäther und Diazobenzolchlorid erhaltene *Hydrazon des Dinitrophenylessigäthers* wurde durch Anreiben mit etwas Alkohol und Kochen mit wässeriger Natronlauge in das Natriumsalz der Mononitrosäure übergeführt und daraus durch Mineralsäuren die *Mononitrophenylindazolcarbonsäure* frei gemacht. Dieselbe krystallisirt aus essigsaurer Lösung in feinen, hell schwefelgelben, bei 272° schmelzenden Nädelchen. Es sollte nun versucht werden, durch Reduction der Nitrogruppe in dieser Säure eine Bestätigung für die Auffassung derselben als Indazolderivat zu finden. Das einzige Mittel, die Säure zu reduciren, bestand in der Anwendung von alkoholischem Zinnchlorür in der Wärme; thatsächlich wird die in Rede stehende Carbonsäure beim Kochen mit überschüssiger, alkoholischer Zinnchlorürlösung in eine in feinen, weifsen, bei 235° schmelzenden und bei 240° sich zersetzenden Nädelchen krystallisirende Verbindung übergeführt, welche jedoch, der Analyse zufolge, die Formel $C_{14}H_{11}N_3O_4$ besitzt. Hiernach hat also eine Reduction der Nitrogruppe nicht stattgefunden, vielmehr spricht das Resultat dafür, dafs sich in dem neuen Körper zwei Wasserstoffatome an die Nitrophenylindazolcarbonsäure angelagert haben.

H. v. Pechmann und K. Jenisch[4]) wiesen in einer Mittheilung über *alkylsubstituirte Acetondicarbonsäuren* durch die vergeblich versuchte Darstellung der *Methylbenzylacetondicarbonsäure* nach, dafs alkylsubstituirte Acetondicarbonsäuren nur dann beständig sind, wenn sie sowohl nach Stellung, als nach Natur der Substituenten Symmetrie besitzen, während die Substitutionsproducte der Acetondicarbonsäure, welche lediglich in Bezug auf die Stellung Symmetrie zeigen, hiernach nicht beständig zu sein scheinen.

---

[1]) JB. f. 1890, 1318 ff. — [2]) Ann. Chem. 264, 149. — [3]) JB. f. 1888, 1947 ff. — [4]) Ber. 1891, 3248.

R. Anschütz und W. Berns[1]) veröffentlichten weitere[2]) Mittheilungen über die schon von Limpricht und Schwanert[3]) und von Zagoumenny[4]) dargestellte *Diäthylcarbobenzonsäure*. Die nach der Vorschrift von Limpricht und Schwanert (l. c.) dargestellte *Diäthylcarbobenzonsäure* ergab scharf auf die Formel $C_{18}H_{18}O_2$ stimmende Zahlen. Dieselbe erleidet bei der Destillation unter stark vermindertem Druck eine geringe Zersetzung, sie ist keine Carbonsäure, enthält keine Carboxylgruppe, ist unlöslich in Ammoniak und Alkalicarbonaten und löst sich nur in concentrirter Kalilauge. Sie verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid, wird aber durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure in eine Verbindung von der Zusammensetzung des *Diäthylcarbobenzonsäure-Aethyläthers*, $C_{20}H_{22}O_2$, übergeführt, welche bei 207 bis 209° unter 11 mm Druck siedet und eine farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit vorstellt. Durch Natriumamalgam wird die Diäthylcarbobenzonsäure nicht angegriffen; wird sie über Zinkstaub destillirt, so läſst sich Stilben aus dem Destillationsproduct isoliren. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor wird die in Rede stehende Säure in die schon von Limpricht und Schwanert (l. c.) durch Erhitzen derselben mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhaltene, bei 132 bis 134° schmelzende, in wasserhellen Prismen krystallisirende, isomere *Isodiäthylcarbobenzonsäure*, $C_{18}H_{18}O_2$, umgewandelt. Durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,18 im Ueberschuſs verwandelt sich die Diäthylcarbobenzonsäure in eine stickstofffreie, bei 120° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{18}H_{16}O_3$. Nach dem Vorgange von Zagoumenny (l. c.) wurde die Diäthylcarbobenzonsäure (2 Thle.) durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat (1 Thl.) bei 205 bis 215° bis zum Aufhören der Gasentwickelung in *Diäthylbenzoësäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, übergeführt, welche bei 176,5° unter 15 mm Druck constant siedet und durch Oxydation mit Kaliumpermangat in Benzoësäure übergeht. Diese

---

[1]) Ann. Chem. 261, 298. — [2]) JB. f. 1887, 2017 f. — [3]) JB. f. 1870, 581 ff. — [4]) JB. f. 1876, 499.

Diäthylbenzoësäure ist darnach eine *Phenylvaleriansäure*, aber nicht identisch mit den beiden von Baeyer und Jackson[1]) dargestellten Phenylvaleriansäuren, der n-Phenylvaleriansäure und der Phenyläthylpropionsäure (Benzyläthylessigsäure). Der *Diäthylbenzoësäure-(Phenylvaleriansäure-) Aethyläther*, $C_{13}H_{18}O_2$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die äthylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, bildet eine unter 15 mm Druck bei 144 bis 146° siedende Flüssigkeit. Das *Chlorid*, $C_{11}H_{13}OCl$, wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die freie Säure als farblose, unter 11 mm Druck bei 129 bis 131° siedende Flüssigkeit erhalten. Das *Anilid*, $C_{17}H_{19}NO$, welches durch Behandeln des Chlorids mit Anilin gewonnen wurde, krystallisirt in feinen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln, welche nach Messungen von Stanislaus Jander dem rhombischem Krystallsystem angehören. Ihr Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}68451:1:0{,}60844$. Beobachtete Formen sind: $c = (001)\,0P$, $m = (110)\,\infty P$, $b = (010)\,\infty \bar{P}\infty$, $n = (130)\,\infty \bar{P}^1/_3$, $o = (323)\,\bar{P}^3/_2$; gemessene Winkel: $o:c = (323):(001) = 44^{\circ}20'$; $m:m = (110):(\bar{1}10) = 68^{\circ}47'$; $m:o = (110):(323) = 46^{\circ}29'$. Die farblosen bis bräunlichen, durchsichtigen Krystalle sind stets tafelförmig nach $b = (010)$ und nach der Verticalen gestreckt. Die Pyramidenflächen $o = (323)$ wurden nur untergeordnet an wenigen Krystallen beobachtet, ebenso das Prisma $n = (130)$. Die Krystalle zeigen eine deutliche Spaltbarkeit parallel der Basis. Die Ebene der optischen Axen ist die Basis $c = (001)$; die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist die Mikrodiagonale. Die Dispersion für verschiedene Farben ist äufserst gering. — Die *Benzyläthylessigsäure* (*Phenyläthylpropionsäure*) wurde nicht nach dem Verfahren von Baeyer und Jackson (l. c.), sondern durch Verseifen des von Conrad[2]) beschriebenen Benzyläthylacetessigäthers mit concentrirter Kalilauge dargestellt und so als eine unter etwa 13 mm Druck bei 172 bis 174° siedende Flüssigkeit erhalten. Das *Chlorid*, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure in Chloroformlösung

[1]) JB. f. 1880, 587 ff. — [2]) JB. f. 1878, 743.

dargestellt, bildet eine farblose, unter 24 mm Druck bei 145 bis 150° siedende Flüssigkeit. Das aus demselben gewonnene *Anilid*, $C_{17}H_{19}NO$, krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, grofsen, bei 88 bis 89° schmelzenden Krystallen, welche nach Messungen von Stanislaus Jander dem monosymmetrischen Krystallsystem angehören. Ihr Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}81716:1:1{,}1885$, der Winkel $\beta = 70^{0}\,28'$. Beobachtete Formen sind $c = (001)\,0P$, $a = (100)\,\infty P\infty$, $m = (110)\,\infty P$, $n = (121) - P$, $o = (12\bar{1}) + P$, $x = (\bar{1}01) + P\infty$; gemessene Winkel: $a:c = (100):(001) = 70^{0}28'$; $m:a = (110):(100) = 37^{0}\,36'$; $n:c = (121):(001) = 60^{0}\,29'$; $n:a = (121):100) = 53^{0}\,38'$; $o:a = (12\bar{1}):(100) = 65^{0}\,15^{1}/_{2}'$. Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind stets flach, tafelförmig nach $c = (001)$ und nach der Symmetrieebene gestreckt. Sie zeigen eine undeutliche Spaltbarkeit nach der Querfläche $a = (100)$. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Basis gesehen, tritt eine Axe in der oberen Hälfte des Gesichtsfeldes aus, die zweite ferner tritt durch die Querfläche $a = (100)$ aus. Die erste Mittellinie, Axe der gröfsten Elasticität, halbirt ungefähr den stumpfen Winkel ac. Die Mittellinien für verschiedene Farben sind sehr stark dispergirt. — Schliefslich weisen Dieselben noch darauf hin, dafs die Diäthylbenzoësäure von Zagoumenny (l. c.) vielleicht als *β-Benzyl-β-methylpropionsäure*, $C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)CH_2COOH$, aufzufassen sei.

G. Cohn[1]) stellte Derivate des von Ihm und Gabriel[2]) aus Diphenylmaleïnsäureanhydrid und Phenylessigsäure erhaltenen *Benzaldiphenylmaleïds* dar. Ebenso wie die Phenylessigsäure condensirt sich auch die *p-Tolylessigsäure* mit dem *Diphenylmaleïnsäureanhydrid*, wobei analog dem Benzaldiphenylmaleïd *p-Xylaldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C{-}C({=}CH{-}C_7H_7,{-}O{-}CO{-})CC_6H_5$, in gelben, etwas verfilzten, bei 165° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Mit Brom (2 ccm) liefert das Benzaldiphenylmaleïd (5 g) in Chloroformlösung (50 ccm) ein, grofse, derbe, rhombische Blöcke bildendes, bei 154° unter Gelbfärbung und lebhafter Gas-

1) Ber. 1891, 3854. — 2) Siehe diesen JB., S. 1937.

entwickelung schmelzendes, in heifsem Benzol, Chloroform und Essig leicht, in heifsem Aceton sehr schwer lösliches *Dibrombenzyldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C-CBr(-CHBrC_6H_5, -O-CO-CC_6H_5)$, welches, ebenso wie das von Gabriel[1]) beschriebene Dibrombenzylphtalid, beim Erhitzen in das Monobromderivat übergeht, durch Erhitzen auf 155 bis 160° in das bei 165° schmelzende *Monobrombenzaldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C-C(=CBrC_6H_5, -O-CO-CC_6H_5)$, übergeführt wird. Alkoholische Kalilauge (2 Mol. Kaliumhydrat enthaltend) verwandelt das Dibrombenzyldiphenylmaleïd in *Oxybenzaldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C-C[=C(OH)C_6H_5, -O-CO-CC_6H_5]$, welches in langen, gelben, bei 205° schmelzenden, in Ammoniak nicht, in Kalilauge leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge verwandelt sich das Benzaldiphenylmaleïd in *Benzyloxydiphenylmaleïd*, $C_6H_5C-C(OH)[-CH_2C_6H_5, -O-CO-CC_6H_5]$, welches in Alkohol leicht, in Benzol schwerer, in Ligroïn nur spurenweise, in Ammoniak nicht, wohl aber in Natronlauge leicht lösliche, weifse, zu kugeligen Aggregaten vereinigte, bei 170° zusammensinternde und bei 183 bis 185° schmelzende Nadeln bildet. Die in Natronlauge gelöste Verbindung wird durch einen Ueberschufs an Natriumhydrat und ebenso auch durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt. Durch vierstündiges Erhitzen mit 10procentigem alkoholischen Ammoniak (20 ccm) im geschlossenen Rohre auf 100° geht das Benzaldiphenylmaleïd (5 g) in das aus blendend weifsen, mikroskopischen, rhombischen Platten bestehende, bei 203 bis 204° schmelzende *Amid der β-Phenacetyl-α,β-diphenylacrylsäure*, $C_6H_5C[-CO-CH_2C_6H_5, =C(C_6H_5)-CO-NH_2]$, über, welches durch Kochen mit Eisessig in das bei 241 bis 242° schmelzende *Benzaldiphenylmaleïmidin*, $C_6H_5C-C(=CHC_6H_5, -NH-CO-CC_6H_5$, umgewandelt wird. Dasselbe giebt beim Behandeln

[1]) JB. f. 1885, 1492 ff.

mit Brom in Chloroformlösung ein in weifsen, verfilzten Nadeln krystallisirendes, bei 213 bis 214° ohne Zersetzung schmelzendes *Monobrombenzaldiphenylmaleïmidin*, $C_6H_5C-C(=CBrC_6H_5, -NH-CO-CC_6H_5)$. Ebenso wie Ammoniak wirkt auch Aethylamin auf Benzaldiphenylmaleïd unter Bildung von *β-Phenacetyl-α,β-diphenylacrylsäureäthylamin*, $C_6H_5C[-CO-CH_2C_6H_5, =C(C_6H_5)-CO-NHC_2H_5)$, welches in feinen, weifsen, bei 172 bis 173° schmelzenden, kugelförmig vereinigten Nadeln erhalten und beim Kochen mit Eisessig in das bei 144 bis 146° schmelzende und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche *Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin*, $C_6H_5C-C(=CHC_6H_5, -NC_2H_5-CO-CC_6H_5$, umgewandelt wird. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (50 mm) vom spec. Gewichte 1,7 bis 1,96 und rothem Phosphor (5 g) nimmt das Benzaldiphenylmaleïd (10 g) zwei Atome Wasserstoff auf unter Bildung von *Benzyldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C-CH(-CH_2-C_6H_5, -O-CO-CC_6H_5)$, welches in kleinen, harten, weifsen, bei 127 bis 128° schmelzenden, in Chloroform, Alkohol, Benzol leicht, in Ligroïn nur spurenweise löslichen Krystallen erhalten wird. Durch alkoholische Kalilauge wird dieses Benzyldiphenylmaleïd in *α β δ - Triphenyl - γ - oxypropylidenessigsäure*, $C_6H_5C[-CH(OH)-CH_2C_6H_5, =C(C_6H_5)-COOH]$, übergeführt, welche in Nadeln krystallisirt, bei 173 bis 174° schmilzt und im Gegensatz zu dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Einwirkungsproducte von Kalilauge auf das Benzaldiphenylmaleïd (v. S.) eine starke Säure ist, welche sich in Ammoniak und verdünnter Natronlauge oder Sodalösung leicht löst, und aus solcher Lösung durch concentrirtes Natriumhydrat oder Natriumcarbonat als Natriumsalz wieder ausgefällt wird. Ihr *Silbersalz*, $C_{23}H_{19}AgO_3$, bildet weifse Flocken. — Das dem Benzylphtalimidin [1]) völlig analoge *Benzyldiphenylmaleïmidin*, $C_6H_5C-CH(-CH_2C_6H_5, -NH-CO-CC_6H_5)$,

---

[1]) JB. f. 1885, 1492 ff.; f. 1887, 2123 ff.

wurde durch siebenstündiges Erhitzen von Benzyldiphenylmaleïd mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 180° in gruppenförmig vereinigten, rhombischen, bei 169 bis 170° schmelzenden Platten gewonnen. Dasselbe giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure in Benzollösung ein bei 135 bis 136° schmelzendes *Nitrosamin*, $C_6H_5C-CH(-CH_2C_6H_5,-NNO-CO-CC_6H_5)$, welches die Liebermann'sche Reaction [1]) zeigt und beim Kochen wieder in Benzaldiphenylmaleïmidin übergeht. Analog dem von Gabriel [2]) aus Benzylphtalimidin mittelst Phosphoroxychlorid erhaltene Producte wird auch aus dem Benzyldiphenylmaleïmidin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid eine braunrothe, in Alkohol schwer lösliche Base gewonnen, welche weder Seide noch Wolle färbt, sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, und deren Salze durch Wasser zersetzt werden. Wird das Benzyldiphenylmaleïd statt mit alkoholischem Ammoniak mit 10procentigem alkoholischem Aethylamin drei bis vier Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt, so bildet sich kein Aethylimid, sondern das *Aethylamid der α,β,δ-Triphenyl-γ-oxy-propylidenessigsäure*, $C_6H_5C[-CH(OH)-CH_2C_6H_5, =C(C_6H_5)-CO-NHC_2H_5]$, welches in weifsen, flachen, bei 194 bis 196° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das zugehörige *Benzyldiphenylmaleïnäthylimidin*, $C_6H_5C-CH(-CH_2C_6H_5, -NC_2H_5-CO-CC_6H_5)$, wurde durch Reduction von Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, u. z. in schwach gelben, körnigen, bei 125° schmelzenden Krystallen erhalten. — Durch Behandeln mit salpetriger Säure wird das Benzaldiphenylmaleïd aus Benzollösung in *Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C-C(OH)[-CH(NO_2)C_6H_5, -O-CO-CC_6H_5]$, übergeführt, welches weifse, harte, bei 123 bis 125° schmelzende, in kaltem Benzol und Eisessig schwer, in Aether leicht lösliche Krystalle bildet und beim Kochen mit Eisessig, Alkohol, Benzol oder Wasser in Phenylnitromethan neben Diphenylmaleïnsäureanhydrid zerlegt wird. Mit

[1]) JB. f. 1874, 454, 731. — [2]) JB. f. 1887, 2123 ff.

Acetylchlorid giebt das Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd eine in blendend weifsen, in Alkohol schwer löslichen, rhombischen, häufig sechsseitigen Blättchen krystallisirende, bei 166° schmelzende *Acetylverbindung*, $C_{28}H_{16}NO_5(C_2H_3O)$. Aus der Benzolmutterlauge jenes Oxynitrobenzyldiphenylmaleïds wird beim Eindunsten derselben noch eine zweite Verbindung, *Dinitrobenzyldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C{-}C(NO_2)[-CH(NO_2)C_6H_5, -O-CO-CC_6H_5]$, gewonnen, welches entweder in kleinen, glitzernden Krystallen, oder als krystallinisches Pulver erhalten wird, bei 146° unter Zersetzung schmilzt, sich leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in Aether und sehr schwer in Alkohol löst, sowie beim Kochen mit Eisessig oder Alkohol in *Mononitrobenzaldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C{-}C[=C(NO_2)C_6H_5, -O-CO-CC_6H_5]$, übergeht. Dasselbe krystallisirt in gelben, anscheinend dem quadratischen System angehörigen, in heifsem Chloroform leicht, in Aether und Alkohol ziemlich schwer löslichen, bei 175 bis 177° schmelzenden Blättchen und kann auch durch Kochen von Benzaldiphenylmaleïd mit roher Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,33 bis 1,36 gewonnen werden. Diese Nitrobenzalverbindung zersetzt sich lebhaft beim Erhitzen auf 190°, giebt beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge eine mit dem oben beschriebenen, bei 123 bis 125° schmelzenden Oxynitrokörper identische oder isomere Verbindung und wird durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in eine in Alkohol leicht lösliche, bei 118° schmelzende, kleine, harte Krystalle bildende Verbindung übergeführt, welche wahrscheinlich das *Isobenzaldiphenylmaleïd*, $C_6H_5C{-}CH{=}C(-C_6H_5, -O-CO-CC_6H_5)$, ist. — Benzaldiphenylmaleïmidin (S. 1961) geht beim Behandeln mit Salpetrigsäure in Eisessig- oder Chloroformlösung in *Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin*, $C_6H_5C{-}C(OH)[-CH(NO_2)C_6H_5, -NH-CO-C_6H_5]$, über, welches grofse, oft rosettenförmige Krystalle bildet, in kaltem Eisessig und Benzol schwer, in heifsem Chloroform und Aether leicht, in Ligroïn nicht löslich ist und

beim Kochen mit Benzol oder Alkohol völlig zersetzt wird. Während dieser Körper beim Ueberleiten von Wasserdampf über denselben in Phenylnitromethan und Diphenylmaleïnsäureïmid zerlegt wird, wird er beim Kochen mit Acetylchlorid in *Nitrobenzaldiphenylmaleïmidin*, $C_6H_5C{-}C[{=}C(NO_2)C_6H_5, {-}NH{-}CO{-}]CC_6H_5]$, umgewandelt, welches in gelben, bei 201 bis 202° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst, bei circa 260° verpufft und auch durch Behandeln von Benzaldiphenylmaleïmidin in Benzollösung mit Stickstofftetroxyd oder Salpetrigsäureanhydrid gewonnen werden kann. Hierbei wird als Nebenproduct noch ein bei 173° schmelzender Körper erhalten, welcher prachtvolle, gelbe, zackige, aus über einander liegenden, dünnen, quadratischen Platten bestehende Gebilde zeigt, bei 195 bis 198° unter Verpuffung in Nitrobenzaldiphenylmaleïmidin übergeht und dessen Analysen annähernd zu der Formel $C_{30}H_{22}N_2O_5$ führen. Schliefslich wurde noch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin eine *Verbindung* von der Formel $C_{18}H_{14}N_2O_4$ erhalten, welche ein Nitroderivat des noch unbekannten *Diphenylmaleïnäthylimids*, $C_{16}H_{10}O_2{=}N{-}C_2H_5$, zu sein scheint; es wird in prachtvollen, hellgelben, bei 151° schmelzenden, unregelmäfsig geformten Blättern krystallisirt erhalten, sublimirt anscheinend unzersetzt und sind jene häufig, beiderseits zugespitzt, sternförmig vereinigt.

J. Bredt[1]) erhielt bei der *Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Benzalmalonsäure-Aethyläther* eine *Säure* von der Formel $C_{18}H_{20}O_6$, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Dieselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in compacten Krystalldrüsen, schmilzt unter Zersetzung bei 155° und ist in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser nur sehr wenig löslich. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{19}O_6Na$, welches beim längeren Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigäther und Benzalmalonsäureäther bei 0° erhalten wurde, ist krystallinisch und wird in wässeriger Lösung durch Kohlensäure nicht zerlegt; erst

---

[1]) Ber. 1891, 603.

starke Mineralsäuren scheiden die freie Säure daraus ab. Das *Silbersalz*, $C_{18}H_{19}O_6Ag$, wurde aus dem Natriumsalz gewonnen.

K. Busz[1]) hat einige von H. Klinger und L. Schmitz dargestellte *Derivate der Benzilsäure krystallographisch* untersucht. Der durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die kalte äthylalkoholische Lösung der *Benzilsäure* oder auch durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Diphenylchloressigsäurechlorid gewonnene, bei 43° schmelzende *Diphenylchloressigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5)_2CClCOOC_2H_5$, krystallisirt triklin. Sein Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}60157:1:0{,}50477$; die Winkel $\alpha = 95^0 6' 41''$, $\beta = 105^0 11' 21''$, $\gamma = 132^0 36' 30'$, $A = 112^0 2'$, $B = 116^0 5'$, $C = 136^0 46'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\}\ \infty\bar{P}\infty$; $b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty$; $c = \{001\}\ 0P$; $n = \{1\bar{1}0\}\ \infty'P$; $d = \{10\bar{1}\}\ ,\bar{P},\infty$; gemessene Winkel: $a:b = (100):(010) = 43^0 14'$; $a:c = (100):(001) = 63^0 55'$; $c:b = (001):(010) = 67^0 58'$; $a:n = (100):(1\bar{1}0) = 62^0 32'$; $c:d = (001):(10\bar{1}) = 63^0 51'$; $b:n = (010):(1\bar{1}0) = 74^0 16'$; $a:d = (100):(10\bar{1}) = 52^0 14'$; $b:d = (010):(10\bar{1}) = 66^0 28'$; $n:c = (1\bar{1}0):(001) = 82^0 6'$; $n:d = (1\bar{1}0):(10\bar{1}) = 69^0 59'$. Die farblosen Krystalle sind durch Vorherrschen der Flächen von b und c prismatisch ausgebildet. Die beiden Formen n und d sind meist klein ausgebildet und wurden nur an einzelnen Krystallen beobachtet. — Der durch Erhitzen des Diphenylchloressigsäure-Aethyläthers mit p-Toluidin dargestellte, bei 137° schmelzende *Diphenyl-p-toluidoëssigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5)_2C(NHC_7H_7)COOC_2H_5$, krystallisirt monoklin mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1{,}4383:1:0{,}9593$, dem Winkel $\beta = 48^0 25' 58''$. Beobachtete Formen sind: $c = \{001\}\ 0P$; $m = \{110\}\ \infty P$; $o = \{11\bar{1}\}\ P$; $q = \{011\}\ P\infty$; $k = \{21\bar{1}\}\ 2P2$; $i = \{12\bar{1}\}\ 2P2$; gemessene Winkel: $m:m = (110):(\bar{1}10) = 85^0 48'$; $c:m = (001):(110) = 63^0 9'$; $c:o = (001):(\bar{1}11) = 57^0 28'$; $m:o = (110):(11\bar{1}) = 59^0 20'$; $k:k = (21\bar{1}):(2\bar{1}\bar{1}) = 71^0 38'$; $k:c = (21\bar{1}):(00\bar{1}) = 84^0 37'$; $k:q = (21\bar{1}):(011) = 74^0 43'$; $c:q = (001):(011) = 35^0 33'$; $q:m = (011):(110) = 37^0 28'$; $k:m = (21\bar{1}):(110) = 37^0 15'$; $i:c = (\bar{1}21):(001) = 69^0 53'$; $i:m = (12\bar{1}):(110)$

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 27.

= 49° 33′; $i:q$ = ($\bar{1}$21):(011) = 37° 16′. An den kleinen, farblosen, glänzenden Krystallen sind die Formen m und c vorwiegend ausgebildet, alle anderen treten nur untergeordnet auf; i wurde nur an wenigen Krystallen beobachtet. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; auf c tritt eine Axe aus. Die erste Mittellinie liegt im spitzen Winkel β mit der Neigung von ungefähr 27° gegen die Verticalaxe. — Der von L. Schmitz dargestellte, mit dem von O. Standke[1]) erhaltenen und von E. Jenssen[2]) krystallograpisch untersuchten, identisch befundene, bei 74 bis 75° schmelzende *Benzilsäure-Methyläther*, $(C_6H_5)_2C(OH)COOCH_3$, krystallisirt triklin. Sein Axenverhältniſs ist $a:b:c$ = 0,4313 : 1 : 1,2172, die Winkel α = 74° 41′ 39″, β = 97° 1′ 55″, γ = 84° 57′ 44″, A = 73° 52′, B = 97° 48′ 27″, C = 82° 47′ 29″. Beobachtete Formen sind: b = {010} $\infty\breve{P}\infty$; m = {110} $\infty P'$; n = {1$\bar{1}$0} $\infty'P$; c = {001} $0P$; q = {011} $,\breve{P}'\infty$; e = {012} $^1/_2,\breve{P}'\infty$; o = {1$\bar{1}\bar{2}$) $^1/_2,P$; gemessene Winkel: $c:b$ = (001):(010) = 73° 52′; $b:q$ = (010):(011) = 45° 47′; $c:m$ = (001):(110) = 88° 27′; $m:b$ = (110):(010) = 72° 10′; $n:b$ = (1$\bar{1}$0):(0$\bar{1}$0) = 60° 9′; $c:q$ = (001):(011) = 60° 21′; $c:n$ = (001):(1$\bar{1}$0) = 76° 10′; $c:o$ = (001):($\bar{1}$12) = 67° 31′; $m:q$ = (110):(011) = 72° 46′; $m:n$ = (110):(1$\bar{1}$0) = 47° 41′; $m:o$ = (110):(1$\bar{1}\bar{2}$) = 51° 14′; $c:e$ = (001):(012) = 34° 41′; $q:o$ = (011):($\bar{1}$12) = 55° 54′; $n:o$ = (1$\bar{1}$0):(1$\bar{1}\bar{2}$) = 36° 24′. Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach b. Die Flächen von o treten untergeordnet und nur an einzelnen Krystallen auf; sie liegen in den Zonen [(001):(1$\bar{1}$0)] und [(110):(011)]. — Das durch Kochen des *Diphenylchloressigsäureanilids* mit Methylalkohol dargestellte, bei 149 bis 150° schmelzende *Methylbenzilsäureanilid*, $(C_6H_5)_2C(OOCH_3)CONHC_6H_5$, krystallisirt rhombisch, mit dem Axenverhältniſs $a:b:c$ = 0,6434 : 1 : 0,4878 und den beobachteten Formen b = {010} $\infty\breve{P}\infty$; m = {110} ∞P; o = {111} P; q = {011} $\breve{P}\infty$; gemessene Winkel: $o:o$ = (111):(1$\bar{1}$1) = 42° 29′; $o:o$ = (111):($\bar{1}\bar{1}$1) = 84° 4′; $o:o$ = (111):($\bar{1}$11) = 68° 38′; $o:b$ = (111):(010)

[1]) O. Standtke, Inaugural-Dissertation, Bonn 1890. — [2]) JB. f. 1889, 1825 ff.

= 68° 45′; $m:o$ = (110):(111) = 47° 59′; $m:m$ = (110):(1$\bar{1}$0) = 65° 32′; $m:b$ = (110):(010) = 57° 13′. Die hellgelb gefärbten, durchsichtigen Krystalle sind dünn tafelförmig nach {010} ∞$\check{P}$∞, und meist in der Richtung der Verticalaxe gestreckt. Die Flächen des Prismas und der Pyramide sind glatt; das Doma {011} $\check{P}$∞ ist stark gerundet. Die optischen Axen liegen in der Ebene der Axen b und c. Die erste Mittellinie fällt mit der Verticalaxe zusammen. Der scheinbare Winkel der optischen Axen ist klein. — Das durch Verseifung des Diphenylanilidoessigsäureanilids, des Aethylbenzilsäureanilids, des Methylbenzilsäureanilids mit concentrirter Salzsäure, oder durch Erhitzen des Diphenylchloressigsäureanilids mit Soda oder Potasche in wässeriger Lösung gewonnene, bei 175° schmelzende *Benzilsäureanilid*, $(C_6H_5)_2C(OH)CONHC_6H_5$, krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c$ = 0,9730 : 1 : 0,8964, der Winkel β = 86° 16′ 47″. Beobachtete Formen sind: a = (100) ∞P∞; m = {110} ∞P; d = {$\bar{1}$02} ½P∞; o = {$\bar{1}$11} P, q = {011} P∞; gemessene Winkel: $m:m$ = (110):($\bar{1}$10) = 88° 18′ 30″; $o:o$ = (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 68° 27′; $o:m$ = (11$\bar{1}$):(110) = 38° 54′ 30″; $m:a$ = (110) : (100) = 44° 9′; $a:d$ = (100):(10$\bar{2}$) = 68° 22′; $o:d$ = (11$\bar{1}$):(10$\bar{2}$) = 38° 35′; $q:d$ = (01$\bar{1}$):(10$\bar{2}$) = 47° 40′; $q:q$ = (01$\bar{1}$) : (0$\bar{1}\bar{1}$) = 83° 29′; $o:q$ = (11$\bar{1}$):(01$\bar{1}$) = 35° 23′; $q:a$ = (01$\bar{1}$):(100) = 87° 22′; $o:a$ = (11$\bar{1}$):(100) = 57° 14′; $q:m$ = (01$\bar{1}$):(110) = 60° 3′. Die farblosen Krystalle von vorzüglichem Glanze stellen dünne, prismatische Nadeln vor, am freien Ende begrenzt durch das Orthohemidoma {10$\bar{2}$} ½P∞ und die meist nur untergeordnet auftretenden Flächen von {$\bar{1}$11} P und (010)P∞. Zum Theil sind sie Zwillinge nach dem Orthopinakoid. Die Orthohemidomen der beiden Krystalle bilden dabei einen einspringenden Winkel von 43° 28′, die Klinodomen einen solchen von 5° 32′. Eine vollkommene Spaltbarkeit verläuft parallel {100} ∞P∞, eine unvollkommene parallel der an den Krystallen nicht beobachteten Basis. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene. Die erste Mittellinie bildet mit der Verticalaxe im spitzen Winkel β einen solchen von ungefähr 18°.

Richard Meyer [1]) veröffentlichte noch einige Notizen über die früher von Ihm [2]) dargestellte *Benzolazomalonsäure*, welche auch neuerdings auf anderem Wege von H. v. Pechmann [3]) erhalten wurde. Nach dem Vorgange von O. Fischer und E. Hepp [4]) verfährt Ersterer neuerdings zur Darstellung der Benzolazomalonsäure folgendermafsen: Eine mit 100 ccm einer Lösung von 14 g krystallisirtem, essigsaurem Natrium in 100 g Alkohol von 62 Vol.-Proc. versetzte Lösung von 16 g Malonsäureäther in 250 ccm Alkohol wird unter Eiskühlung mit einer ebenfalls stark gekühlten, dem Malonsäureäther äquivalenten und $^1/_2$ Mol. überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Alkohol abdestillirt und zur Verseifung des gebildeten Benzolazomalonsäureäthers etwas festes Aetznatron hinzugegeben. Das dabei sich ausscheidende benzolazomalonsaure Natrium mufs in heifsem Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die so erhaltene Benzolazomalonsäure als gelber, aus feinen, mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt werden. Zur Reinigung wird sie nochmals in heifser Sodalösung gelöst und aus der verdünnten, heifsen Lösung mit Salzsäure abgeschieden. Auf diese Weise wird die Benzolazomalonsäure in völlig reinem Zustande in feinen, gelben, bei 163 bis 164° unter stürmischer Gasentwickelung schmelzenden Nadeln erhalten, wie es schon E. Fischer und Elbers [5]) angegeben. Die bei dem Schmelzen dieser Azoverbindung sich bildenden Zersetzungsproducte bestehen, was die gasigen Producte anlangt, zum überwiegend gröfsten Theile aus Kohlensäure neben etwas Stickstoff; ferner fanden sich darunter kleine Mengen von Ammoniak und Anilin. *Benzolazomalonsaures Silber*, $C_6H_5-N=N-CH(COOAg)_2$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Benzolazomalonsäure in heifsem Wasser und Ammoniak mit der äquivalenten Menge Silbernitrat als hellgelber, beim Erhitzen verpuffender Niederschlag. Der *saure Benzolazomalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-N=N-CH(-COOH,$

[1]) Ber. 1891, 1241. — [2]) JB. f. 1888, 2001; siehe auch JB. f. 1884, 1624. — [3]) Dieser JB., S. 1713 *(Phenylhydrazonmesoxalsäure)*. — [4]) JB. f. 1886, 731 ff. — [5]) JB. f. 1884, 1624.

$COO(C_2H_5)$, durch Behandeln des Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt, bildet lange, haarfeine, gelbe, verfilzte, bei 114° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln. Dieselbe Verbindung wurde von v. Pechmann[1]) durch Oxydation des Isoxazoldicarbonsäureäthers erhalten.

N. Zelinsky und L. Buchstab[2]) veröffentlichten eine Untersuchung über *stereoïsomere Phenylmethylbernsteinsäuren*, und zwar studirten Sie behufs Darstellung einer noch unbekannten Phenylmethylbernsteinsäure die Einwirkung von α-Bromphenylessigsäureäther auf Natriumcyanpropionsäureäther. Der *α-Monobromphenylessigsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{11}BrO_2$, wurde nach dem Vorgang von Zelinsky und Volhard[3]) dargestellt und als bei 145 bis 155° unter 10 bis 15 mm Druck siedende Flüssigkeit erhalten. Die Einwirkung des Natriumcyanpropionsäureäthers auf denselben erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der so gewonnene, bei 320 bis 330° siedende *Phenylmethylcyanbernsteinsäure-Aethyläther*, $C_{16}H_{19}O_4N$, wurde mit concentrirter, wässeriger Kalilauge verseift und die so erhaltene flüssige Tricarbonsäure durch Kochen mit Schwefelsäure gespalten. Die auf diese Weise erhaltene *Phenylmethylbernsteinsäure* konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in zwei Fractionen getrennt werden, von welchen die eine bei 170 bis 171°, die andere bei 192 bis 193° schmolz. Die höher schmelzende Säure erwies sich als die schwerer lösliche. Diese letztere Phenylmethylbernsteinsäure verliert beim Schmelzpunkt (192°) Wasser; beim Erhitzen derselben auf 310 bis 320° destillirt ein *Phenylmethylbernsteinsäureanhydrid* über, welches beim Lösen in Wasser beides, sowohl Krystalle der höher schmelzenden, als auch Krystalle der niedriger schmelzenden Säure liefert. Beim Stehen an der Luft zieht das Phenylmethylbernsteinsäureanhydrid langsam Wasser an und geht dabei ausschliefslich in die niedriger schmelzende Säure über. Also je nach den Umständen, bei welchen sich das Wasser addirt, giebt das Anhydrid bald ein, bald beide stereoïsomeren Modificationen der Phenylmethylbernsteinsäure. Zum Unterschiede von der höher

---

1) Dieser JB., S. 1713. — 2) Ber. 1891, 1786. — 3) JB. f. 1887, 1561 f. und 1619; f. 1888, 1693, 1752.

schmelzenden verliert die niedriger schmelzende der in Rede stehenden Säuren beim bloſsen Schmelzen kein Wasser, sondern sie beginnt erst beim Erhitzen oberhalb 193° Wasser zu verlieren.

G. G. Henderson[1]) berichtete über *Darstellung und Eigenschaften der Diphenylisobernsteinsäure und der β-Diphenylpropionsäure.* Er fand, daſs beim Erhitzen von Natriummalonsäureäther mit *Monobromdiphenylmethan* nach der Gleichung $CH(C_6H_5)_2Br + CHNa(COOC_2H_5)_2 = CH(C_6H_5)_2{-}CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr$ Bromnatrium und Diphenylisobernsteinsäure-Aethyläther gebildet wird. Das Bromdiphenylmethan wurde durch Erhitzen von Diphenylmethan (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) auf 120 bis 130° in harten, farblosen, bei 39° schmelzenden, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen, mit Alkohol sich zersetzenden Prismen erhalten. Zur Darstellung des *Diphenylisobernsteinsäure-Aethyläthers* wurde Malonsäureäther (32 g) in dem zehnfachen Volum Benzol gelöst, Natrium (4,6 g) in Drahtform zugegeben, nach beendeter Reaction mit Bromdiphenylmethan (49,4 g) versetzt und erhitzt, bis die Flüssigkeit neutrale Reaction zeigte. Der so erhaltene *Diphenylisobernsteinsäure-Aethyläther*, $CH(C_6H_5)_2{-}CH(COOC_2H_5)_2$, bildet kleine, glänzende, bei 54° schmelzende, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche Prismen oder Nadeln, welche letztere durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht zu *Diphenylisobernsteinsäure*, $CH(C_6H_5)_2{-}CH(COOH)_2$, verseift werden. Diese krystallisirt aus verdünntem Spiritus in kleinen, glänzenden, farblosen, bei 173° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in heiſsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht löslichen Prismen. Deren *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{12}K_2O_4 . 2H_2O$, bildet feine, seideglänzende, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Das *Calciumsalz* wird in kleinen, farblosen, in heiſsem Wasser schwer löslichen Krystallen erhalten. Das *Baryumsalz* krystallisirt in sternförmig gruppirten, feinen, weiſsen, in heiſsem Wasser schwer löslichen Nadeln; das *Magnesiumsalz* in strahlenförmig verwachsenen, kleinen, farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heiſsem Wasser leicht löslichen Prismen; das *Kobaltsalz* in zarten, hellrosarothen, in kaltem Wasser schwer,

[1]) Chem. Soc. J. 59, 781.

in heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln. Das *Nickelsalz* bildet ein in Wasser fast unlösliches, hellgrünes Pulver; das *Bleisalz* ein weifses, unlösliches Pulver; das *Kupfersalz* ein hellblaues, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver; das *Silbersalz*, $C_{16}H_{12}Ag_2O_4$, endlich ein weifses, in Wasser unlösliches, am Licht sich nicht veränderndes Pulver. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Eisensalzen einen dicken, gelblichweifsen, mit Chromsalzen einen voluminösen, hellgrünen, in der Wärme sich mit dunkelgrüner Farbe lösenden Niederschlag. Durch Erhitzen auf 175 bis 180° wird die Diphenylisobernsteinsäure nach der Gleichung $CH(C_6H_5)_2-CH(COOH)_2 = CH(C_6H_5)_2-CH_2-COOH + CO_2$ in Kohlendioxyd und β-Diphenylpropionsäure gespalten. Die so erhaltene *β-Diphenylpropionsäure*, $CH(C_6H_5)_2-CH_2-COOH$ krystallisirt in feinen, bis 151° (uncorr.) schmelzenden, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslichen Nadeln und giebt beim Erhitzen mit Kalk Diphenyläthan. Ihr *Natriumsalz*, $C_{15}H_{13}NaO_2 . 4H_2O$ bildet feine, farblose, in Wasser und Alkohol äufserst leicht lösliche Nadeln; das *Calciumsalz* weifse, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz* ist in Wasser schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_{15}H_{13}AgO_2$, ist ein weifses, in Wasser unlösliches, am Licht sich nicht dunkel färbendes Pulver. Das *Kupfersalz* krystallisirt in blauen, in heifsem Wasser wenig löslichen Prismen; das *Mangansalz* in kurzen, röthlichweifsen, in Wasser wenig löslichen Prismen; das *Kobaltsalz* in rosarothen, fadenähnlichen, in heifsem Wasser wenig löslichen Krystallen. Das *Bleisalz* ist ein weifses, unlösliches, das *Nickelsalz* ein hellgrünes, gleichfalls in Wasser unlösliches Pulver; das *Eisensalz* ein dicker, gelblicher, beim Kochen mit Wasser sich zersetzender Niederschlag. Der *Aethylester*, $CH(C_6H_5)_2 CH_2COOC_2H_5$, durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellt, krystallisirt in farblosen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 63° (uncorr.) schmelzenden Nadeln.

A. Reifsert [1]) hat im Anschlufs an die von Ihm [2]), Schiller-Wechsler [3]) und Anschütz [4]) veröffentlichten Untersuchungen

[1]) Ber. 1891, 314. — [2]) JB. f. 1888, 2040 ff.; f. 1889, 1782 ff. — [3]) JB. f. 1885, 1386 ff. — [4]) JB. f. 1888, 246 ff.; f. 1889, 1781 f.; f. 1890, 1672 ff.

über die *Condensationsproducte der Anilidobrenzweinsäure* festgestellt, dafs das beim Erhitzen dieser anilirten Brenzweinsäure im Oelbade bis zum Aufhören des Schäumens auf 170 bis 180° entstehende erste Condensationsproduct, welches von Ihm als *Pyranilpyroïnlacton* aufgefafst wurde, ein Gemenge von Citraconanil mit dem zweiten Condensationsproducte der Anilidobrenzweinsäure, sowie die *Pyranilpyroïnsäure* ein Gemenge von Mesaconanilsäure mit der Säure vom Schmelzpunkte 150° ist, welche aus dem zweiten Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure durch Wasseraddition entsteht. Die Namen Pyranilpyroïnsäure und Pyranilpyroïnlacton sind also aus der Literatur zu streichen. Reifsert bestätigte ferner die von Anschütz[1]) aufgestellte Behauptung, wonach das zweite Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure, welches Er als *N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α₁-dimethyl-β₁-tetrahydropyridincarbonsäurelacton* von der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_3$ aufgefafst hatte, in Wirklichkeit die Formel $C_{17}H_{16}N_2O_2$ besitzt und demnach *Anilidobrenzweinanil* ist.

R. Anschütz[2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren* und berichtete gemeinsam mit Charles Beavis in einer ersten Abhandlung über die schon von Kander[3]) studirte *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil.* Nach Ihren Versuchen wird das Succinanil (1 Mol.) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (4 Mol.) auf 130° in *Dichlormaleïnanilchlorid*, $C_4Cl_4ONC_6H_5$, übergeführt, welches prismatische, farblose, durchsichtige, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton leicht, in Petroläther oder Eisessig schwerer lösliche, bei 123 bis 124° schmelzende Krystalle bildet und unter etwa 11 mm Druck bei 179° völlig constant siedet. Durch Behandeln mit kochendem Wasser geht das Dichlormaleïnanilchlorid in das schon von Kander (l. c.) beschriebene *Dichlormaleïnanil*, $C_{10}H_5Cl_2NO_2$, über, welches in farblosen, bei 203° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Mit Alkoholen verbindet sich das Dichlormaleïnanilchlorid zu Alkyl-

---

1) JB. f. 1890, 1919 f. — 2) Ann. Chem. 263, 156. — 3) JB. f. 1885, 1364 ff.

estern; z. B. wird dasselbe durch Lösen in heifsem Methylalkohol in den in farblosen, prismatischen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Dichlormaleïnanil-Dimethyläther*, $C_4Cl_2(OCH_3)_2ONC_6H_5$ übergeführt, welcher beim Kochen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol in das Dichlormaleïnanil übergeht. Auf gleiche Weise wird auch der *Dichlormaleïnanil-Diäthyläther*, $C_4Cl_2(OC_2H_5)_2ONC_6H_5$, erhalten, welcher weifse, glänzende, bei 96 bis 97° schmelzende Prismen bildet und durch Kochen mit salzsäurehaltigem Aethylalkohol leichter, wie der entsprechende Methyläther, in das Dichlormaleïnanil übergeführt wird. Bei der Einwirkung von 3 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. *Succinanil* bildete sich eine bei 91° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{11}H_9Cl_2NO$, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

C. Böttinger[1]) berichtete im Anschlufs an frühere Mittheilungen[2]) über die *Bromirung der Anilbrenztraubensäure*. Die zur Operation verwendete Anilbrenztraubensäure, $C_9H_9NO_2$, wurde durch Auskochen der rohen Säure mit Chloroform, worin die reine Säure sehr schwer löslich ist, als kreideweifses, bei 122° unter Zersetzung schmelzendes Pulver gewonnen. Die Bromirung wurde in folgender Weise ausgeführt: 5 g Anilbrenztraubensäure wurden in 80 ccm Chloroform suspendirt, unter Umrühren mit 6 g Brom versetzt, das feste Reactionsproduct abfiltrirt, mit Chloroform gewaschen, nach dem Trocknen mit Wasser übergossen und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die farblose Lösung wurde von dem ungelöst bleibenden gebromten Anilin abfiltrirt, mit Salzsäure übersättigt, die pulverig flockig ausfallende Säure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Diese krystallisirt daraus in feinen, weifsen, bei 264° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln; sie erwies sich durch die Analyse als *Tribromdianilidobrenztraubensäure* von der Formel $C_{15}H_{13}Br_3N_2O_2$. Dieselbe löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, aus welcher Lösung concentrirte Natronlauge ein gelatinöses, flockiges Salz ausfällt. Beim Kochen zersetzt sich die alkalische Lösung der Säure nicht. Die ammoniakalische Lösung derselben giebt mit

[1]) Ann. Chem. 263, 115. — [2]) JB. f. 1883, 1053 f.

Silbernitrat einen weifsen, in Ammoniak löslichen, beim Trocknen sich bräunenden Niederschlag. In concentrirter Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure löst sich die Bromanilidosäure mit gelber Farbe, aus welchen Lösungen sie durch Wasser wieder ausgefällt wird. Beim Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 225° findet eine partielle Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung statt. Beim Kochen mit Wasser und Natriumamalgam verliert dieselbe Brom und geht in Producte über, welche sich in verdünnten Säuren leicht lösen. Beim Kochen des Körpers mit Wasser und Eisenchlorid entsteht eine braunroth gefärbte Flüssigkeit. Die Tribromanilidobrenztraubensäure schmeckt metallisch und intensiv bitter, sie verkohlt bei der trockenen Destillation etwas und giebt ein Sublimat von theils basischer, theils salzartiger Natur. Beim Glühen mit Kalk verkohlt dieselbe gleichfalls, und zwar stark, wobei in sehr geringer Menge ein heftig zum Niesen reizender Körper, wahrscheinlich Monobromaldehyd, entweicht.

Derselbe[1]) veröffentlichte ferner eine Mittheilung über die *Oxydation der Aniluvitoninsäure*. Er fand, während Döbner und v. Miller[2]) bei der Oxydation des Chinaldins nur Acetanthranilsäure und Oxalsäure und aus α-Alkylcinchoninsäuren nur Anthranilsäureabkömmlinge erhalten hatten, Seine frühere Angabe[3]) bestätigt, wonach die Aniluvitoninsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte in eine Carbonsäure des Pyridins übergeht, welche die Eigenschaften der von Ihm (l. c.) beschriebenen Pyridintricarbonsäure besitzt, und dafs dabei gar keine Acetanthranilsäure entsteht. Zur Darstellung der Tricarbonsäure wurden 5 g salzsaure Aniluvitoninsäure in Wasser gelöst, mit 5 ccm concentrirter Natronlauge versetzt, und in diese Lösung eine solche von 7 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser eingetragen. Nach dem Abfiltriren des Braunsteins wurden aus der eingedampften, mit Essigsäure neutralisirten Lösung mit Kupfervitriol unlösliche alkalihaltige Kupfersalze ausgefällt

[1]) Ann. Chem. 263, 247. — [2]) JB. f. 1882, 1092 f.; f. 1886, 944 ff. — [3]) JB. f. 1881, 833 f.

welche in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurden. Die alkalihaltige, vom Schwefelkupfer abfiltrirte, concentrirte Lösung wurde zur Entfernung von Oxalsäure mit Aether geschüttelt, und sodann durch Zusatz von Barytwasser zur siedenden Lösung das unlösliche *Baryumsalz der Pyridintricarbonsäure* von dem gelöst bleibenden Baryumsalz der Aniluvitoninsäure getrennt. Durch Zerlegen jenes Salzes mit Schwefelsäure wird die freie Pyridintricarbonsäure erhalten. Dieselbe schmilzt bei 234° und liefert bei stärkerem Erhitzen ein erst bei hoher Temperatur schmelzbares Sublimat, beim Erhitzen mit Kalk Pyridin; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenvitriollösung roth gefärbt. Ihr *Kaliumsalz* liefert beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure einen Ester. Das *Kupfersalz* ist grün.

Nach einer Mittheilung Desselben[1]) endlich über die *Condensation der Anilbrenztraubensäure* bildet sich bei der Behandlung dieser letzteren Substanz mit concentrirter Schwefelsäure neben der Aniluvitoninsäure noch eine *Verbindung* von der Formel $C_{17}H_{16}N_2O$, welche mit dem von Lazarus[2]) durch Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure bei höherer Temperatur erhaltenen Körper identisch ist. Zur Darstellung dieser Verbindung wird die Anilbrenztraubensäure (5 g) unter Abkühlen in concentrirter Schwefelsäure (7 ccm) gelöst, die Lösung in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt, und der nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt. Aus der alkalischen Lösung wird durch Salzsäure die Aniluvitoninsäure frei gemacht. Der in Natronlauge unlösliche Theil des Aetherrückstandes wird durch Umkrystallisiren aus Essigsäure und Aether gereinigt und auf diese Weise die *Verbindung* $S_{17}H_{16}N_2O$ in schneeweifsen, langen, feinen, bei 194 bis 195° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Kochende, verdünnte, wässerige und alkoholische Natronlauge lösen und verändern dieselbe nicht, dagegen wird sie beim Schmelzen mit Aetznatron zersetzt.

---

[1]) Ann. Chem. 265, 253. — [2]) JB. f. 1884, 1109.

A. G. Ekstrand[1]) hat Seine Untersuchung[2]) der *Naphtoësäuren* zu Ende geführt. Die *Mononitro-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6(NO_2)COOH$, vom Schmelzpunkt 279°, bildet kleine, farblose, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Ihr *Aethylester*, $C_{10}H_6(NO_2)COOC_2H_5$, wird in rhombischen, bei 92° schmelzenden Blättern oder auch in langen, aus dachziegelartig an einander gereihten Blättern bestehenden Nadeln erhalten. Das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_6(NO_2)COO]_2Ca . 7H_2O$ krystallisirt in feinen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. Die aus dieser Mononitro-β-naphtoësäure durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung gewonnene *Monoamido-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6(NH_2)COOH$, vom Schmelzpunkt 211°, bildet feine, farblose, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Von der aufser den vier beschriebenen Mononitro-β-naphtoësäuren im Nitrirungsgemisch enthaltenen fünften *Mononitro-β-naphtoësäure* wurde nur der *Aethylester*, $C_{10}H_6(NO_2)COOC_2H_5$, näher untersucht. Derselbe krystallisirt in langen, harten, farblosen, bei 131° schmelzenden Nadeln und wird beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure behufs Ueberführung in die Säure vollständig verkohlt. Von Chlorderivaten der β-Naphtoësäure wird *Monochlor-β-naphtonitril*, $C_{10}H_6ClCN$, Schmelzpunkt 144°, durch Behandeln des bei 66 bis 67° schmelzenden β-Naphtonitrils in mit etwas Jod versetzter Eisessiglösung mit Chlorgas dargestellt; es bildet lange Krystallnadeln, welche mittelst alkoholischer Kalilauge zu dem in weifsen, bei 186 bis 187° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Amid*, $C_{10}H_6ClCONH_2$, verseift werden. Die hieraus gewonnene *Monochlor-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6ClCOOH$, vom Schmelzpunkt 263°, erscheint in farblosen, in feinen Nädelchen sublimirenden Nadeln und ist identisch mit der aus der Amido-β-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 232° erhaltenen Chlor-β-naphtoësäure. Der *Aethylester* desselben, $C_{10}H_6ClCOOC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 45° schmelzenden, zur Efflorescenz geeigneten Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6ClCOONa . 2H_2O$, bildet lange, harte, in warmem Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Das *Barymsalz*, $[(C_{10}H_6ClCOO)_2Ba]_2 . 9H_2O$, wird in feinen, farb-

---

1) J. pr. Chem. [2] 43, 409. — 2) JB. f. 1890, 1914 ff.

losen, in kaltem Wasser äufserst schwer löslichen Nadeln erhalten. Das *Calciumsalz*, $[(C_{10}H_6ClCOO)_2Ca]_2 . 7H_2O$, bildet hübsche, bei gewöhnlicher Temperatur in 4430 Thln. Wasser lösliche Nadeln. Die durch Nitriren der Monochlor-β-naphtoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,42 gewonnene *Monochlormononitro-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_5Cl(NO_2)COOH$, vom Schmelzpunkte 271° erscheint in langen, farblosen, in Eisessig und Alkohol in der Wärme leicht löslichen Nadeln. Ihr *Aethylester*, $C_{10}H_5Cl(NO_2)COOC_2H_5$, bildet farblose, bei 180° schmelzende Nädelchen. Das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_6Cl(NO_2)COO]_2Ca . 5H_2O$, krystallisirt in feinen, hellgelben, auch in heifsem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. Durch Nitriren mit rother, rauchender Salpetersäure unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure wird die bei 283° schmelzende Monochlor-β-naphtoësäure in eine in harten Nadeln krystallisirende *Monochlordinitro-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_4Cl(NO_2)_2COOH$, vom Schmelzpunkte 243° übergeführt. Ihr *Aethylester*, $C_{10}H_4Cl(NO_2)_2COOC_2H_5$, bildet braune, bei 132° schmelzende Nadeln. *Monochlortrinitro-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_3Cl(NO_2)_3COOH$, vom Schmelzpunkte 260 bis 261° wurde endlich durch Erwärmen der Monochlor-β-naphtoësäure mit einem Gemenge gleicher Volumina rother rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in harten, gelben Krystallen von octaëdrischem Aussehen erhalten. Deren *Aethylester*, $C_{10}H_3Cl(NO_2)_3COOC_2H_5$, bildet nadelförmige, bei 188° schmelzende Krystalle. Das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_3Cl(NO_2)_3COO]_2Ca . 2H_2O$, krystallisirt in goldgelben, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. Die aus der bei 219° schmelzenden Amido-β-naphtoësäure gewonnene *Monochlor-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6ClCOOH$, vom Schmelzpunkte 260° bildet feine, weifse Nadeln. Ihr *Aethylester*, $C_{10}H_6ClCOOC_2H_5$, wird in blätterigen, gegen 29° nicht scharf schmelzenden Aggregaten erhalten. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6ClCOO)_2Ba . 6H_2O$, krystallisirt in farblosen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem jedoch schwer löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6ClCOO)_2Ca . 7H_2O$, wurde in warzenförmigen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Aggregaten erhalten. *Dichlor-β-naphtonitril*, $C_{10}H_5Cl_2CN$, durch Behandeln der eisessigsauren

Mutterlauge des Monochlor-β-naphtonitrils unter Zusatz von Jod und Erwärmen mit Chlorgas im Ueberschufs erhalten, krystallisirt in Nädelchen, welche, in Alkohol schwer löslich, bei 140° schmelzen und beim Kochen mit alkoholischem Kali zu dem, feine, farblose, bei 218° schmelzende Nadeln bildenden *Amid*, $C_{10}H_5Cl_2CONH_2$, verseift werden. Beim weiteren Erhitzen mit alkoholischem Kali wird das Amid in die *Dichlor-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_5Cl_2COOH$, vom Schmelzpunkte 291° übergeführt, welche auch beim weiteren Chloriren der beiden isomeren Monochlor-β-naphtoësäuren vom Schmelzpunkte 263 und 260° als Hauptproduct entsteht. Sie erscheint in farblosen, in Alkohol und Eisessig schwer löslichen Nadeln, sublimirt leicht, und wird durch Kaliumpermanganat zu einem Gemisch von Dichlorphtalsäure und Trimellithsäure oxydirt. Der *Aethylester* jener, $C_{10}H_5Cl_2COOC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 66° schmelzenden Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_5Cl_2COOH.H_2O$, bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Das *Natriumsalz* ist löslicher wie das Kaliumsalz. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_5Cl_2COO)_2Ba.4H_2O$, wird in feinen, farblosen, in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten. Das *Calciumsalz*, $[(C_{10}H_5Cl_2COO)_2Ca]_2.5H_2O$ erscheint in kleinen, in 3018 Thln. kalten Wassers löslichen Prismen. *Dichlordinitro-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_2COOH$, vom Schmelzpunkte 283°, durch Nitriren der bei 291° schmelzenden Dichlor-β-naphtoësäure mit einem Gemisch rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in der Wärme dargestellt, bildet kleine, farblose, rhombische, in Alkohol ziemlich lösliche Blätter. Ihr *Aethylester*, $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_2COOC_2H_5$, krystallisirt in feinen, farblosen, in heifsem Alkohol leicht löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_2COO]_2Ca.6H_2O$, bildet lange, haarfeine, farblose, in kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln. Beim Nitriren der bei 291° schmelzenden Dichlor-β-naphtoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,42 wurde ein Gemisch zweier, in feinen Nadeln krystallisirender *Dichlormononitro-β-naphtoësäuren*, $C_{10}H_4Cl(NO_2)COOH$, erhalten, deren Schmelzpunkte bei 247° (für die in Eisessig leichter lösliche Säure) und bei 261° (für die in Eisessig schwerer lösliche Säure) lagen.

Die aus dem Diamidoderivat der Dinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzpunkte 226° gewonnene *Dichlor-β-naphtoësäure* vom Schmelzpunkte 282° bildet sternförmig gruppirte, in heifsem Alkohol und Eisessig leicht lösliche Nadeln. Deren *Aethylester*, $C_{10}H_5Cl_2COOC_2H_5$, krystallisirt in langen, harten, farblosen, bei 72° schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_5Cl_2COONa.2H_2O$, erscheint in feinen, farblosen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz*, $[(C_{10}H_5Cl_2COO)_2Ca]_2.7H_2O$, wurde in kleinen, farblosen, in 3680 Thln. kalten Wassers löslichen Nadeln erhalten. Die aus dem Diamidoderivat der bei 248° schmelzenden Dinitro-β-naphtoësäure dargestellte *Dichlor-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_5Cl_2COOH$, vom Schmelzpunkte 254°, krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in langen, feinen Nadeln. Ihr *Aethylester*, $C_{10}H_5Cl_2COOC_2H_5$, bildet lange, breite, bei 86 bis 87° schmelzende Nadeln. Die auch von Hausmann[1]) dargestellte *Monobrom-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6BrCOOH$, wurde in feinen, farblosen, bei 258° schmelzenden Nadeln, deren *Aethylester*, $C_{10}H_6BrCOOC_2H_5$, in langen, weichen, bei 53 bis 54° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht, ebenso wie verschiedene ihrer Derivate, auch die β-Naphtoësäure in Trimellithsäure über. Die Versuche ergaben ferner, dafs bei der Nitrirung der β-Naphtoësäure wahrscheinlich gleichzeitig fünf Mononitrosäuren entstehen. Ebenso wie bei der α-Naphtoësäure schiebt sich auch bei der isomeren Säure die Nitrogruppe vorzugsweise in eine α-Stellung des carbonylfreien Benzolkerns ein. Die dadurch erhaltenen Nitro-β-naphtoësäuren (2,5) und (2,8) sind in ihrer Constitution einander sehr ähnlich. Die übrigen drei Mononitroderivate werden in nur sehr untergeordneter Menge gebildet. Durch stärkere Salpetersäure lassen sich die Nitrosäuren der Constitution (2,5) und (2,8) leicht in Dinitronaphtoësäuren überführen; es wurde aber aus jeder derselben lediglich ein Dinitroderivat erhalten. Höhere Nitroderivate, wie z. B. Trinitronaphtoësäuren, sind bis jetzt nicht bekannt.

[1]) JB. f. 1876, 609 ff.

Bei der Oxydation der Mononitronaphtoësäuren wird als Hauptproduct *Trimellithsäure* erhalten. Beim Chloriren der β-Naphtoësäure entstehen anfangs wahrscheinlich zwei *Monochlornaphtoësäuren* der Constitution (2,5) und (2,8), welche durch weitere Einwirkung von Chlor in eine Dichlornaphtoësäure (2,5,8) übergehen. Diese, *Dichlor-β-naphtoësäure* der Stellung 2,5,8, welche allein rein durch directes Chloriren von β-Naphtoësäure erhalten wurde, entspricht keiner der bekannten Diamidosäuren, sie wird durch Kaliumpermanganat zu Trimellithsäure und Dichlorphtalsäure oxydirt. Die Mono- und Dichlorderivate der β-Naphtoësäure werden am leichtesten aus den Amidoderivaten dargestellt; die Carboxylgruppe ist in den Derivaten dieser β-Säure sehr fest gebunden und läfst sich nicht, wie es bei der α-Naphtoësäure vorkommt, durch Erhitzen mit Salpetersäure austreiben.

W. von Sowinski[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Hydrirungsstufen der Naphtoësäuren*. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf α-Naphtoësäure unter den von v. Baeyer[2]) bei der Reduction der Phtalsäuren eingehaltenen Bedingungen, indem die α-Naphtoësäure (10 g) in wässeriger Sodalösung unter Zusatz von 300 ccm Wasser gelöst und bei 0° unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure mit ca. 300 g 3 procentigem Natriumamalgam behandelt wurde, wurde eine als *labile α-Dihydronaphtoësäure* bezeichnete Säure, $C_{10}H_7H_2COOH$ erhalten, welche bei 76° schmilzt und je nach der Concentration und Temperatur des Lösungsmittels krystallinisch oder ölig ausfällt. Sie ist in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Ihr *Silbersalz* ist ein weifser, voluminöser, in heifsem Wasser wenig löslicher Niederschlag, das *Kupfersalz* ein hellblaugrüner, in heifsem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* sind in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung des *Ammoniumsalzes* scheidet beim Eindampfen die freie Säure ab. Von Kaliumpermanganat wird die Säure sofort in der Kälte angegriffen; bei der Destillation derselben über erhitzten Natronkalk entsteht Naphtalin. Beim

---

[1]) Ber. 1891, 2354. — [2]) JB. f. 1888, 814 ff.; f. 1889, 714 ff.

Kochen mit Wasser oder Natronlauge ferner wird sie in die weiter unten beschriebene stabile Säure umgewandelt; durch Natriumamalgam sodann in der Kälte nicht weiter reducirt. Mit Brom liefert diese α-Dihydronaphtoësäure ein *Dibromid*, $C_{10}H_7H_2Br_2COOH$, welches von Kaliumpermanganat sofort angegriffen wird. Dasselbe verliert schon beim Behandeln mit wässeriger Sodalösung in der Kälte ein Bromwasserstoff-Molekül, wobei es in eine *Monobromhydronaphtoësäure*, $C_{10}H_7HBrCOOH$, übergeht, das zweite Molekül sodann beim Erhitzen mit Alkalien. Die *stabile α-Dihydronaphtoësäure*, $C_{10}H_7H_2COOH$, wird einmal, wie schon erwähnt, beim Kochen der labilen α-Dihydrosäure mit verdünnter Natronlauge und ferner durch Einwirkung von Natriumamalgam auf α-Naphtoësäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Sie unterscheidet sich, ebenso wie ihre Salze, höchstens durch geringere Löslichkeit von der labilen Isomeren. Kaliumpermanganat wird von der Säure sofort reducirt. Mit Brom liefert diese Säure ein schwerer lösliches, bei 136° unter Zersetzung schmelzendes *Dibromid*, $C_{10}H_7H_2Br_2(COOH)$. Durch Reduction mit Amylalkohol (80 g) und Natrium (6 g) wird die α-Naphtoësäure in *α-Tetrahydronaphtoësäure*, $C_{10}H_7H_4(COOH)$, übergeführt, welche weifse, bei 80° schmelzende Krystallnädelchen bildet. Je nach der Temperatur und der Concentration des Lösungsmittels hat die Säure das Bestreben, ölig oder krystallinisch auszufallen. In kaltem Wasser ist dieselbe sehr wenig, in heifsem Wasser leichter, in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* ist ein voluminöser, weifser, lichtempfindlicher Niederschlag; das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich; das *Ammoniumsalz* scheidet beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung die freie Säure ab. Bei der Destillation der Säure über Natronkalk bildet sich Naphtalin. Durch Kochen mit Wasser oder Natronlauge wird die Säure nicht verändert. Brom wirkt auf die Säure sofort unter starker Bromwasserstoffentwickelung ein. Die Säure ist nicht identisch mit der von Bamberger[1]) erhaltenen, sogenannten α-Tetrahydronaphtoë-

[1]) JB. f. 1889, 966.

säure. — Bei der Hydrirung der β-Naphtoësäure entstehen unter denselben Bedingungen, wie bei der α-Naphtoësäure, zwei Dihydroverbindungen, eine labile und eine stabile β-Dihydronaphtoësäure. Die *labile β-Dihydronaphtoësäure*, $C_{11}H_{10}O_2$, schmilzt bei 103°, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln. Das *Silbersalz* ist ein in heifsem Wasser ziemlich leicht löslicher, weifser, voluminöser Niederschlag; das *Bleisalz* bildet ebenfalls einen weifsen Niederschlag; das *Kupfersalz* ist eine hellblaue, in heifsem Wasser wenig lösliche Fällung; das *Calcium*- und *Baryumsalz* sind in Wasser leicht löslich. Durch Natriumamalgam wird die labile β-Dihydronaphtoësäure nicht weiter reducirt; mit Brom liefert sie ein *Dibromid*, $C_{10}H_7H_2Br_2(COOH)$, welches ebenso unbeständig zu sein scheint, wie das aus der labilen α-Dihydrosäure erhaltene Isomere. Durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge verwandelt sich die obige labile β-Dihydrosäure in die *stabile β-Dihydronaphtoësäure*, welche sich auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf β-Naphtoësäure bei gewöhnlicher Temperatur bildet. Diese stabile β-Dihydronaphtoësäure krystallisirt aus Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden, bei 158° schmelzenden Blättchen und unterscheidet sich, ebenso wie ihre Salze, von dem labilen Isomeren durch geringere Löslichkeit. Kaliumpermanganat wirkt auf beide Isomere sofort ein. Brom wirkt sofort auf das stabile Isomere unter starker Bromwasserstoffentwickelung ein. Beim Kochen der stabilen β-Dihydronaphtoësäure mit Natriumamalgam entsteht die *β-Tetrahydronaphtoësäure*, $C_{10}H_7H_4(COOH)$, welche auch durch directe Einwirkung von Amylalkohol und Natrium auf β-Naphtoësäure erhalten wird. Dieses β-Tetrahydroderivat schmilzt bei 94° und unterscheidet sich, ebenso wie ihre Salze, von den beiden β-Dihydrosäuren durch gröfsere Löslichkeit. Brom wirkt auf die Säure unter Bromwasserstoffentwickelung ein; Kaliumpermanganat wird von ihr sofort reducirt. Beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge wird die β-Tetrahydronaphtoësäure nicht verändert.

A. v. Baeyer[1]) berichtete im Verfolg Seiner Untersuchungen[2]) über die Constitution des Benzols gemeinsam mit R. Schober über die *Reductionsproducte der α-Naphtoësäure*, welche auch von Sowinski[3]) untersucht sind. Die zu Ihren Versuchen verwendete α-Naphtoësäure wurde derart dargestellt, dafs α-Naphtonitril nach der von Bamberger und Philip[4]) verbesserten Methode von Merz und Mühlhäuser in einem Autoclaven 24 Stunden lang bei 10 Atmosphären Druck mit alkoholischer Natronlauge digerirt, die α-Naphtoësäure aus der eingedampften Lösung mit Schwefelsäure ausgefällt und so lange aus Wasser umkrystallisirt wurde, bis der Schmelzpunkt 160° erreicht war. Als Reductionsmittel wurde 4 procentiges Natriumamalgam verwendet. Durch Lösen der α-Naphtoësäure (5 g) in der berechneten Menge Natriumcarbonat, Verdünnen mit Wasser auf 50 ccm und Behandeln der Lösung unter Abkühlung und gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure mit Natriumamalgam (60 g) gelang Ihnen die Ueberführung der α-Naphtoësäure in die *labile Dihydro-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_9COOH$, welche auch von Sowinski (l. c.) erhalten ist. Zur Reinigung wird diese Dihydro-α-naphtoësäure am besten in Ammoniak gelöst, in das Baryumsalz übergeführt und dieses mit Salzsäure zersetzt. Die Säure löst sich in 552 Thln. kalten Wassers; aus Ligroïn krystallisirt sie in sehr schönen, feinen, farblosen, bei 91° schmelzenden Nadeln, welche nach Messungen von Haushofer dem monoklinen System angehören. Die kurz prismatischen, meist zugleich nach $\infty \bar{P} \infty$ tafelförmigen Krystalle zeigen die Flächen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \bar{P}$ und $0 P$; die Flächen $\infty \bar{P} \infty$ und $0 P$ sind etwas gewölbt. Gemessene Winkel: $\infty P : \infty P = 25^{0} 43'$, $\infty P : 0 P = 94^{0} 3'$, $\infty \bar{P} \infty : 0 P = 103^{0} 55'$. Die Säure löst sich leicht in Aether, Essigäther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Ligroïn und Benzol. Durch Kaliumpermanganatlösung wird sie ohne Rückbildung von α-Naphtoësäure völlig zerstört. In Sodalösung wird sie durch Kaliumpermanganat zu Phtalsäure oxydirt. Das

---

1) Ann. Chem. 266, 169. — 2) JB. f. 1888, 814 ff.; f. 1889, 714 ff.; f. 1890, 1836 ff. — 3) Siehe diesen JB., S. 1981 ff. — 4) JB. f. 1887, 734 ff.

Silbersalz ist ein in Wasser löslicher und daraus in röthlichen Nadeln krystallisirender Niederschlag. Durch Behandeln mit Brom in der Kälte in Schwefelkohlenstofflösung verwandelt sich die labile Dihydro-α-naphtoësäure in ein *Dibromid*, $C_{10}H_9Br_2COOH$, welches ein bei 132° schmelzendes, krystallinisches, in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroïn und Benzol schwerer lösliches Pulver vorstellt, gegen Kaliumpermanganat beständig ist, mit Zinkstaub und Essigsäure die ursprüngliche Dihydrosäure regenerirt und beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Naphtoësäure liefert. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird die labile Dihydrosäure in die *stabile Dihydro-α-naphtoësäure* umgewandelt, welche erst in 3512 Thln. kalten Wassers löslich ist und aus Essigäther in grofsen, wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird, die nach Messungen von Haushofer dem monoklinen System angehören. Ihr Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,5339 : 1 : 1,5657$, der Winkel $\beta = 59^0\,12'$. Es sind prismatische Krystalle der Combination $\infty P \infty\,(100) = a$, $-P\infty\,(101) = r$, $P\infty\,(10\bar{1}) = s$, $\infty P(110) = p$, $\infty P_2(120) = q$. Gemessene Winkel sind: $a:r = (100):(101) = 150^0\,44'$; $a:s = (100):(10\bar{1}) = 120^0\,38'$; $a:p = (100):(110) = 143^0\,8'$; $p:p = (100):(1\bar{1}0) = 106^0\,12'$; $r:p = (101):(110) = 134^0\,27'$; $s:p = (10\bar{1}):(100) = 114^0\,0'$; $q:q = (120):(120) = 112^0\,30'$; $r:q = (101):(120) = 119^0\,6'$. Die umkrystallisirte Säure schmilzt bei 125°. Deren *Silbersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, an der Luft sich allmählich röthlich färbenden Nadeln. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die Säure in die in farblosen, glänzenden Nadeln oder in perlmutterglänzenden, silberweifsen Täfelchen vom Schmelzpunkte 165° krystallisirende *Dihydrozimmt-o-carbonsäure* übergeführt. Mit Brom giebt sie ein etwas gelblich gefärbtes, sowie bei 152° schmelzende Krystalle bildendes *Dibromid*, welches gegen Kaliumpermanganat beständig ist, mittelst Zinkstaub und Eisessig die ursprüngliche Säure regenerirt und beim Kochen mit methylalkoholischem Kali α-Naphtoësäure liefert. Durch Behandeln mit Natriumamalgam in der Wärme werden die beiden Dihydronaphtoësäuren, sowie auch die α-Naphtoësäure selbst in *Tetrahydro-α-naphtoësäure* übergeführt, welche aus Essig-

äther in schönen, bei 80° schmelzenden Krystallen erhalten wird, die nach Messungen von Haushofer dem triklinen System angehören. Es sind kurz prismatische Krystalle mit den vorherrschenden Flächen *m*, *n*, *t* und *s*. Gemessene Winkel sind: $m:n = 101^{0}\ 30'$, $m:s = 134^{0}\ 30'$, $n:s = 102^{0}\ 43'$, $n:t = 139^{0}\ 40'$, $s:t = 103^{0}\ 7'$. Diese *Tetrahydro-α-naphtoësäure* löst sich in der Kälte in 1052 Thln. Wasser. Ihr *Silbersalz* bildet im Wasser ziemlich leicht lösliche, verfilzte, leicht röthlich werdende Nadeln. Das *Amid* krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 116° schmelzenden Nadeln. Gegen Kaliumpermanganat ist die Tetrahydrosäure wenig beständig, mit Brom giebt sie wahrscheinlich ein Brommonosubstitutionsproduct. — Im Anschlufs hieran berichteten A. v. Baeyer und E. Besemfelder über die auch von Sowinski (l. c.) schon untersuchten *Reductionsproducte der β-Naphtoësäure*. Die zu den Versuchen dienende letztere wurde durch Verseifung ihres Nitrils mit Schwefelsäure in durchsichtigen, bei 182° schmelzenden Nadeln erhalten. Aus Aceton krystallisirt die β-Naphtoësäure in sehr schönen, wasserhellen, tafelförmigen Krystallen, welche nach Haushofer dem monoklinen System angehören. Ihre flach prismatischen Krystalle, die Combination des Orthopinakoïdes *a* mit der Basis *c* und dem positiven Hemidoma *r* darstellend, sind nach der Orthodiagonale gestreckt. Die Winkel sind: $a:r = 103^{0}\ 16'$, $a:c = 97^{0}\ 56'$. Die Krystalle sind gut charakterisirt durch eine vollkommene Spaltbarkeit parallel *a*, ferner dadurch, dafs eine der optischen Axen nahezu senkrecht auf *a* steht und das Axenbild im convergenten polarisirten Lichte fast centrisch erkennen läfst. Die β-Naphtoësäure löst sich bei 14° erst in 32662 Thln. kalten Wassers. Durch Lösen in Kaliumcarbonat (6 g) und Wasser (100 g), sodann Behandeln unter Kühlung und Einleiten von Kohlensäure mit 3 procentigem Natriumamalgam (150) wird die β-Naphtoësäure (10 g) in die *labile Dihydro-β-naphtoësäure* umgewandelt, welche kleine, dicke, glasglänzende, bei 104 bis 105° schmelzende Prismen bildet, die nach Haushofer wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und an den Enden durch domatische Flächen begrenzt sind. Die Säure löst sich bei 14° in 1734 Thln. Wasser-

Deren einen weifsen Niederschlag bildendes Silbersalz wird beim Erwärmen mit Wasser reducirt. Durch Kaliumpermanganat in Sodalösung wird die Säure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt, durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung in β-Naphtoësäure zurückverwandelt. Bei der Einwirkung von Brom auf die labile Dihydro-β-naphtoësäure wurde eine Verbindung von der Formel $C_{11}H_9Br_2O_2$, ein *Monobromlacton der Tetrahydro-β-naphtoësäure* erhalten, welches nach Haushofer prismatische Krystalle des monoklinen Systems bildet, die eine Combination zweier Prismen mit drei Hemidomen und einer Hemipyramide repräsentiren. Die Kantenwinkel der beiden Prismen an der Klinodiagonalen betragen annähernd 107° 41′ resp. 74° 33′. Angedeutet finden sich noch die beiden verticalen Flächenpaare. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 124°, löst sich nicht in kalter, wohl aber in heifser Sodalösung und auch in heifsem Wasser. Durch Kochen mit Natronlauge wird die labile Säure in die *stabile Dihydro-β-naphtoësäure* umgelagert, welche auch aus der β-Naphtoësäure (10 g) direct durch Lösen in der berechneten Menge Kalilauge (1:2) und (100 ccm) Wasser, sowie Kochen mit 3procentigem Natriumamalgam (200 g) erhalten wird. Dieselbe wird, aus Benzol krystallisirt, als perlmutterglänzende, feinschuppige Krystallmasse erhalten, welche nach Haushofer aus sehr kleinen und sehr dünnen Blättchen von rectangulären oder quadratischen Umrissen zusammengesetzt ist, die dem rhombischen oder monoklinen System angehören. Aus wässeriger Lösung krystallisirt, bildet die Säure eine feinschuppige Krystallmasse von dem gleichen morphologischen Charakter, wie die aus Benzol erhaltene, nur sind die Täfelchen mehr in die Länge gezogen. Die Säure schmilzt bei 161°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff. Sie löst sich bei 14° in 19315 Thln. Wasser, ist in warmem Wasser leichter löslich und schmilzt zum Unterschiede von der labilen Dihydrosäure nicht unter siedendem Wasser. Ihr *Silbersalz* ist ein amorpher, weifser, beim Kochen mit Wasser sich bräunender Niederschlag. Mit alkalischer Ferricyankaliumlösung regenerirt die stabile Säure, ebenso wie die

labile, β-Naphtoësäure, von Kaliumpermanganat wird sie sofort oxydirt. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung unter Kühlung giebt die stabile Dihydro-β-naphtoësäure ein bei 208° schmelzendes *Dibromid*, welches nach Messungen von Haushofer tafelförmige Krystalle des monoklinen Systems bildet, die die Combination der basischen Fläche mit der positiven und negativen Hemipyramide repräsentiren. Die Basis waltet vor. Gemessene Winkel sind: (111):(001) = 139° 30', $(1\bar{1}\bar{1})$:(001) = 67° 41', (111):$(1\bar{1}\bar{1})$ = 118° 30', $(1\bar{1}\bar{1})$:$(1\bar{1}\bar{1})$ = 86° 14'. Das so erhaltene Dibromid löst sich ohne Spur von Lactonbildung in Soda und ist gegen Kaliumpermanganat sehr beständig. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali liefert es Naphtoësäure, sowie beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure die ursprüngliche Dihydrosäure zurück. Dieses Dibromid ist ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem und leicht in heifsem Wasser. Die beiden Dihydrosäuren werden durch Natriumamalgam in der Wärme nur langsam reducirt. Daher wird die *Tetrahydro-β-naphtoësäure* am besten durch Lösen von β-Naphtoësäure (5 g) in 13 ccm Kalilauge (1:2) nebst 50 ccm Wasser und siebenstündiges Erhitzen mit 800 g Natriumamalgam erhalten. Sie bildet nach Haushofer, aus Wasser wie auch aus Alkohol krystallisirt, mikroskopische Krystallnadeln von gleichem morphologischen und optischen Charakter. Die Formen sind denen der labilen Dihydro-β-naphtoësäure so ähnlich, dafs sie kaum von derselben zu unterscheiden sind. Die Tetrahydro-β-naphtoësäure schmilzt bei 96°, löst sich bei 14° in 1661 Thln. Wasser, wird ebenso wie die Tetrahydro-α-naphtoësäure in Sodalösung von Kaliumpermanganat nicht momentan zerstört, reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung nicht in der Wärme und wird erst durch dreistündiges Erhitzen mit alkalischer Ferricyankaliumlösung zerstört. Ihr *Silbersalz* ist in Wasser leichter löslich als das der Dihydrosäuren, färbt sich aber beim Umkrystallisiren röthlich. Durch Kaliumpermanganat wird die Säure in Sodalösung zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Eine isomere Tetrahydrosäure konnte nicht aufgefunden werden.

G. Oddo[1]) stellte *α- und β-Naphtylazoacetessigsäure* nebst Derivaten derselben dar. Er erhielt *α-Naphtylazoacetessigsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_7-N=N-CH(-CO-CH_3, -COOC_2H_5)$, durch Erhitzen von α-Diazonaphtalinchlorid (1 Mol.) mit Natracetessigäther (1 Mol.). Derselbe krystallisirt in mikroskopischen, rechtwinkeligen, kanariengelben, seideglänzenden, ohne Zersetzung bei 93 bis 94° (uncorr.) schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in Ligroïn weniger, in Wasser gar nicht löslichen Täfelchen. Die freie α-Naphtylazoacetessigsäure aus dem Aether abzuscheiden gelang nicht. Beim Behandeln mit Kalilauge verwandelt sich α-Naphtylazoacetessigäther in *α-Naphtylazoaceton*, der Formel $C_{10}H_7-N=N-CH_2-CO-CH_3$, welches mikroskopische, quadratische, goldgelbe, ohne Zersetzung bei 158 bis 160° schmelzende, in Alkohol sehr leicht, in Aether, Benzol und Ligroïn weniger leicht lösliche, verlängerte Prismen bildet. Der durch Behandeln von β-Diazonaphtalinchlorid mit Natracetessigäther gewonnene *β-Naphtylazoacetessigäther* konnte nicht im völlig reinen Zustande isolirt werden, er wurde daher direct durch Kalilauge zu der *β-Naphtylazoacetessigsäure*, $C_{10}H_7-N=N-CH(-CO-CH_3, -COOH)$, verseift, welche in mikroskopischen, rechtwinkeligen, gelben, bei 198 bis 200° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol löslichen Täfelchen krystallisirt.

Ossian Aschan[2]) hat aus dem *Erdöl von Baku*, aufser der schon früher beschriebenen Hexanaphtencarbonsäure[3]), noch die *Heptanaphtencarbonsäure*, $C_8H_{14}O_2$, und die *Octonaphtencarbonsäure*, $C_9H_{16}O_2$, isolirt. Das von beigemengten Kohlenwasserstoffen befreite Rohsäuregemisch wurde ätherificirt, wonach aus dem erhaltenen Methylestergemisch zwei, bei 186,5 bis 189,5° resp. bei 205 bis 210° siedende Hauptfractionen destillirten, welche aus den Methylestern der Säuren $C_8H_{14}O_2$ und $C_9H_{16}O_2$ bestanden. Die durch Verseifen jener Ester mit alkoholischer Natronlauge erhaltene *Heptanaphtencarbonsäure*, $C_8H_{14}O_2$, ist ein farbloses etwas dickflüssiges Oel, dessen Geruch dem der Fettsäuren sehr

---

[1]) Gazz. chim. ital. 21a, 264. — [2]) Ber. 1891, 2710. — [3]) JB. f. 1890, 1791 ff.

ähnlich ist. Sie siedet bei 237 bis 239° und ist identisch mit der von Perkin jun. und Freer[1]) beschriebenen, bei 235 bis 236° siedenden *Methylhexamethylencarbonsäure* (1,2); dieselbe wurde auch früher schon von Markownikow[2]) erhalten. Ihr *Methylester* siedet bei 190 bis 192°. Das *Kaliumsalz*, $C_7H_{13}COOK$, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, ist krystallinisch. Das *Natriumsalz*, $C_7H_{13}COONa$, krystallisirt in sehr biegsamen, lanzettförmigen Nadeln, welche beim Trocknen an der Luft unter Abgabe von Krystallwasser oder Alkohol zu einer auch in der Wärme festen, krystallinischen, nicht hygroskopischen Masse zerfallen. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}COO)_2Ca$, bildet lange, wasserhelle Nadeln. Die in der Kälte gesättigte wässerige Lösung des Salzes scheidet beim Erhitzen einen Theil desselben als amorphe Trübung aus, welche nach dem Erkalten wieder verschwindet. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{13}COO)_2Ba$, krystallisirt in grofsen, wasserfreien, glänzenden Blättern. Das *Silbersalz*, $C_8H_{13}O_2Ag$, ist ein käsiger, in kochendem Wasser und Alkohol etwas löslicher Niederschlag. Das *Chlorid*, $C_7H_{13}COCl$, durch Behandeln der Säure (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) bereitet, stellt eine bei 193 bis 195° siedende, schwere, lichtbrechende, mit der Zeit dunkel werdende Flüssigkeit vor, welche den Fettsäurechloriden ähnlich riecht. Das *Amid*, $C_7H_{13}CONH_2$, durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf das Chlorid gewonnen, bildet bei 133° schmelzende, silberglänzende Platten oder flache Nadeln, die unter gewöhnlichem Drucke ungefähr bei 250° sieden. Das Amid sublimirt schon unterhalb 100°, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und in concentrirter Salzsäure ungemein löslich, wobei sich wahrscheinlich eine salzartige Verbindung bildet. Bei der Destillation desselben wird *Heptanaphtenonitril*, $C_7H_{13}CN$, gebildet, welches eine bei 199 bis 201° siedende, lichtbrechende Flüssigkeit mit charakteristischem, den höheren Fettsäurenitrilen ähnlichem Geruch vorstellt und die Radziszewski'sche[3]) Reaction zeigt, indem es nach längerem

---

[1]) JB. f. 1888, 1901 f. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1887 [2], 156. — [3]) JB. f. 1885, 624.

Stehen mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung bei circa 30° in das Amid, $C_7H_{13}CONH_2$, zurückverwandelt wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zu Heptanaphtencarbonsäure verseift. Durch Salpetersäure wird die Heptanaphtencarbonsäure zu Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und einer noch nicht näher untersuchten, in Wasser sehr leicht löslichen, syrupösen Säure oxydirt, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Durch Behandeln mit einer Lösung von Brom (1 Mol.) in einer solchen von Aetznatron (4 Mol.) in 200 ccm Wasser wird das Amid (1 Mol.) in *Heptanaphtenamin*, $C_7H_{13}NH_2$, übergeführt, welches ein bei 151 bis 153° (corr.) siedendes, leicht flüssiges, wasserhelles Oel vorstellt, das leichter als Wasser ist und einen betäubenden, ammoniakalischen, und zugleich auch coniinähnlichen Geruch besitzt. Es raucht stark an der Luft und zieht aus derselben Kohlensäure an. Mit Schwefelkohlenstoff und Eisenchlorid giebt es die Senfölreaction, mit Chloroform, Alkohol und Kalihydrat die Carbylaminreaction. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_{13}NH_2.HCl$, bildet grofse, glasglänzende, biegsame, in Wasser und Alkohol äufserst leicht lösliche, stark hygroskopische Blätter. Das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_{13}NH_2.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in grofsen, goldglänzenden, in Wasser und Alkohol schwer, in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslichen Blättern, welche aus zusammengewachsenen, hexagonalen Tafeln mit deutlichen Pyramidenflächen bestehen. Beim Kochen des Chlorhydrats in concentrirter, neutraler Lösung mit der berechneten Menge Kaliumnitrit wurde eine bei 161 bis 163° siedende Flüssigkeit von fuselartig scharfem Geruch erhalten, welche wahrscheinlich den *Heptanaphtenalkohol* vorstellt. Durch Erhitzen mit rothem Phosphor (0,4 g) und Jodwasserstoffsäure (3 ccm) vom spec. Gewichte 1,7 im geschlossenen Rohre auf 200 bis 210° wurde die Heptanaphtencarbonsäure (4 g) in einen *Kohlenwasserstoff*, C_8H_{16}, übergeführt, welcher als eine bei 117 bis 118° siedende, leichtflüssige, lichtbrechende, ähnlich wie Petroleum riechende Flüssigkeit erschien und, durch Ueberführung in das in langen, schwachen, gelben, bei 180° schmelzenden Prismen krystallisirende *Trinitro-m-xylol*, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$, als identisch mit dem von

Markownikow und Spady[1]) erhaltenen *Octonaphten* nachgewiesen wurde. Damit war auch zugleich der Beweis erbracht, dafs die Naphtensäuren sich von den Naphtenen ableiten und die Monocarbonsäuren derselben vorstellen. Die ebenfalls schon früher von Markownikow (l. c.) erhaltene *Octonaphtencarbonsäure*, $C_9H_{16}O_2$, welche aus dem bei 205 bis 210° siedenden Fractionsantheil des obigen Methylestergemisches gewonnen wurde, siedet bei 251 bis 253° (corr.) und gleicht ihren Homologen in jeder Beziehung. Deren *Methylester*, $C_{10}H_{18}O_2$, siedet bei 211 bis 213° (corr.) und besitzt einen nicht unangenehmen, fruchtähnlichen Geruch. Das *Silbersalz*, $C_8H_{15}COOAg$, bildet einen käsigen Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{15}COO)_2Ba$, wird in nur undeutlichen, fettglänzenden Krystallindividuen erhalten, ist in Alkohol sehr leicht und auch beim Kochen in Wasser leicht löslich. Das *Chlorid*, $C_8N_{15}COCl$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure dargestellt, stellt ein schweres, bei 206 bis 208° siedendes, schwach riechendes Oel vor, welches durch Wasser schwer zersetzlich ist. Das aus dem Chlorid erhaltene *Amid* krystallisirt in grofsen, dünnen, bei 128 bis 129° schmelzenden, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Blättern.

Rud. Schweitzer[2]) stellte die *Mandelsäuren des Naphtalins* und das *β-Naphtylmethylketon* nach dem Vorgange von Engler und Wöhrle[3]), sowie den Angaben von Claus und Feist[4]) resp. Claus und Tersteegen[5]) dar. Bei der Einwirkung von *Acetylchlorid* auf *Naphtalin* in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt Er ein Gemisch von α- und β-Naphtylmethylketon, aus welchem das *β-Naphtylmethylketon* durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Ligroïn isolirt wurde. Dasselbe schmilzt bei 54° und siedet bei 306° (uncorr.). Das *α-Naphtylmethylketon* konnte nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden; das anscheinend reinste Product siedete bei 302 bis 303°. Das β-Naphtylmethylketon ergab beim Bromiren

---

1) JB. f. 1887, 713. — 2) Ber. 1891, 546 und 997. — 3) JB. f. 1887, 2019 f. — 4) JB. f. 1886, 1650 f. — 5) JB. f. 1890, 1351 f.

in Schwefelkohlenstofflösung ein bei 101° schmelzendes *Dibromid*, $C_{10}H_7COCHBr_2$, während das aus dem α-Naphtylmethylketon erhaltene, nicht ganz reine *Dibromid* bei 60 bis 65° schmolz. Durch Behandeln mit Kalilauge (1:10) in der Kälte wurde das β-Naphtylmethylketondibromid in die bei 158° schmelzende *β-Naphtylglycolsäure (β-Naphtyloxyessigsäure)*, $C_{10}H_{7[\beta]}CH(OH)COOH$, übergeführt, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat β-Naphtaldehyd und β-Naphtoësäure ergab. Man kann hierbei zweckmäfsig so verfahren, dafs man das Gemisch der beiden Ketone bromirt, das Product mit Kalilauge verseift und aus diesem Producte die in viel heifsem Wasser löslichen Baryumsalze darstellt. Beim Erkalten krystallisirt sodann nur dasjenige der β-Naphtylglycolsäure aus, welches beim Zersetzen die Säure in fast völlig reinem Zustande abscheidet. Diese β-Naphtylglycolsäure ist in Ligroïn und Aether schwer, in heifsem Wasser leichter, in Eisessig und heifsem Alkohol leicht löslich. Ihr *Silbersalz* ist in Wasser unlöslich, das *Calcium*- und *Magnesiumsalz* darin sehr schwer löslich. Der *β-Naphtylglycolsäure-Aethyläther*, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt aus Ligroïn in büschelförmig angeordneten, bei 87° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Der *Methylester* bildet, aus Alkohol krystallisirt, bei 75° schmelzende Nadeln. *β-Acetylnaphtylglycolsäure* wurde durch Lösen der β-Naphtylglycolsäure in Essigsäureanhydrid erhalten; sie schmilzt bei 150° (uncorr.). *β-Naphtylglycolsäureamid* krystallisirt aus einer mit Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung des Aethylesters in bei 227 bis 228° schmelzenden Blättchen aus. — *β-Naphtylessigsäure*, $C_{10}H_7CH_2COOH$, durch Reduction der β-Naphtylglycolsäure mit Jodwasserstoff dargestellt, krystallisirt aus Wasser in Blättchen, welche bei 141° schmelzen. Der *Methylester* und *Aethylester* dieser Säure krystallisiren in Nadeln, welche deutlich Essigäthergeruch besitzen und schon bei Handwärme schmelzen. Das *Silbersalz* ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Wasser; das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig angeordneten Blättchen. — Die *α-Naphtylglycolsäure (α-Naphtyloxyessigsäure)*, $C_{10}H_{7[\alpha]}CH(OH)COOH$, wurde derart erhalten, dafs

die Mutterlauge von dem Baryumsalze der β-Naphtylglycolsäure (s. oben) eingedampft und das derart verbleibende, in Wasser sehr leicht *lösliche Baryumsalz* zersetzt wurde. Die so gewonnene Säure wurde in den Methylester übergeführt, derselbe mit alkoholischem Natron verseift, das hierbei erhaltene, in absolutem Alkohol unlösliche Natriumsalz der ersteren mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure einige Male aus Wasser von 70° umkrystallisirt. Dieselbe, α-Naphtylglycolsäure, schmilzt bei 91 bis 93° (uncorr.) und ist wahrscheinlich identisch mit dem von Brandis [1]) beschriebenen Körper. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird sie in α-Naphtaldehyd und α-Naphtoësäure übergeführt. Der *α-Naphtylglycolsäure-Methyläther* bildet verfilzte, mikroskopische, bei 79° (uncorr.) schmelzende Nadeln und löst sich zum Unterschiede von dem Methylester der β-Säure in der Kälte beim Schütteln in Petroleumäther. Der *α-Naphtylglycolsäure-Aethyläther* ist ein Oel. — In analoger Weise wie die Naphtylmandelsäuren erhielt Schweitzer auch Jodmandelsäure. Jodäthylbenzol wurde in Schwefelkohlenstofflösung bromirt, das so erhaltene, bei 86° schmelzende *Dibromid*, $C_6H_4JCOCHBr_2$, in der Kälte mit Kalilauge (1:10) verseift, das Verseifungsproduct angesäuert und mit Aether extrahirt. Die verbleibende *Monojodmandelsäure*, $C_6H_4JCH(OH)COOH$, schmilzt bei 135°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn schwer löslich; ihr *Baryum-* und *Silbersalz* sind leicht löslich. Aus dem Acetyl-α-bromnaphtalin konnte auf diesem Wege die entsprechende Oxysäure noch nicht erhalten werden.

A. Colefan [2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Constitution der Phenuvinsäure und ihre Beziehungen zu der Phenylmethylfurfurancarbonsäure von Paal*. Durch Einwirkung von Chloraceton auf Natrium*benzoylessigäther* [3]) erhielt Er neben Acetophenon und Benzoësäure den Ester einer bei 144 bis 145° schmelzenden Säure von der Formel $C_{12}H_{10}O_3$ und eine neutrale, bei 38,5 bis 39° schmelzende Verbindung; Er fand, dafs die Säure $C_{12}H_{10}O_3$ mit Schlösser's [4]) Phenuvinsäure identisch und

[1]) JB. f. 1889, 1509 f. — [2]) Chem. Soc. J. 59, 190. — [3]) JB. f. 1887, 2050. — [4]) JB. f. 1890, 1439.

die aus dieser letzteren durch Kohlensäureabspaltung entstehende, bei 38,5 bis 39° schmelzende, von Fittig [1]) *Phenylketopenten* genannte neutrale Verbindung mit dem von Paal [2]) aus der Phenylmethylfurfurancarbonsäure erhaltenen Phenylmethylfurfuran identisch ist.

Richard Meyer [3]) hat die von Ihm [4]) und auch von Baeyer [5]) angestellten Untersuchungen über die *Phtaleïne* fortgesetzt, um das Vorhandensein des von Ihm in den Phtaleïnen vom Typus des Fluoresceïns angenommenen, aus fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehenden Ringes sicher nachzuweisen. Betreffs der schon früher (l. c.) beschriebenen, durch Einwirkung von Ammoniak auf *Fluoresceïn* bei hoher Temperatur erhaltenen *Base*, $C_{20}H_{15}N_3O_2$, ist nachzutragen, daſs die rothgelben Prismen und Tafeln dieser Verbindung nach Messungen von W. Muthmann dem monosymmetrischen Systeme angehören. Sie bilden rechtwinkelig-tafelförmige Combinationen von (100) $\infty P \infty$, (001) $0 P$, (110) ∞P, von denen die letzteren Flächen stets matt sind. Gemessene Winkel sind: (100):(001) = 78° 10′; (100):(110) = $58^1/_2$° annähernd. Eine deutliche Spaltbarkeit verläuft nach (100). Die optischen Axenebenen stehen senkrecht zur Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark. Die Farbe ist rothbraun ohne bemerkbaren Pleochroïsmus. Aus dieser Base etwa vorhandene Amidogruppen mittelst salpetriger Säure zu eliminiren, um wo möglich einen Abbau derselben bis zum Phenylacridin zu bewirken, gelang nicht. Meyer untersuchte nunmehr, ob das β-Naphtol, ebenso wie das α-Naphtol nach Grabowski [6]) beim Behandeln mit Phtalylchlorid ein Phtaleïn giebt, unter gleichen Umständen ebenfalls der Phtaleïnbildung fähig ist, oder ob es dabei ein Anhydrid liefert. Das durch Einwirkung von *Phtalylchlorid* auf *β-Naphtol* erhaltene und durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol gereinigte Product bildete feine, weiſse, bei 115 bis 117° schmelzende Blättchen, welche unter dem Polarisationsmikroskope als rhombische Tafeln oder flache Nadeln

[1]) JB. f. 1890, 1439. — [2]) JB. f. 1884, 1288 ff. — [3]) Ber. 1891, 1412. — [4]) JB. f. 1888, 1501. — [5]) JB. f. 1880, 669 ff.; f. 1882, 669 ff. — [6]) JB. f. 1871, 440.

von aufserordentlich starkem Farbenspiel erschienen. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel $(C_{28}H_{16}O_3)_2 . H_2O$, wonach also in der That das Anhydrid, $CO{=}(-CH_4-, -O-){=}C{=}(-C_{10}H_6-, -C_{10}H_6-){=}O$, vorlag. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das letztere mit intensiv rothgelber Fluorescenz. Beim Kochen desselben mit alkoholischem Kali bilden sich feine, farblose Nädelchen, die in Alkohol, selbst kochendem, fast unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich sind und wahrscheinlich das Kaliumsalz der *Phtaleïncarbonsäure*, $COOH-C_6H_4(OH)C(C_{10}H_6)_2O$, vorstellen. Im Weiteren suchte Derselbe das schon von Baeyer (l. c.) beschriebene *Phenylphtaleïnanhydrid*, $C_{20}H_{12}O_3$, aus den Rückständen von der Phenolphtaleïndarstellung zu gewinnen; Er erhielt dasselbe thatsächlich in langen, breiten, glänzenden, $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden, bei 180° schmelzenden Nadeln, welche sich entgegen den Angaben von Baeyer in alkoholischem Kali lösten. — In einer weiteren Notiz über die *Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenole* weist Meyer[1]) darauf hin, dafs nach neueren, von Ihm angestellten Versuchen sich gezeigt hat, dafs hierbei im Allgemeinen nicht Phtaleïne oder deren Anhydride, sondern *Phtalsäureester* entstehen. So wurden aus p-Kresol und ψ-Cumenol die entsprechenden Ester als schön krystallisirende Verbindungen erhalten. Auch die oben beschriebene, aus β-Naphtol und Phtalylchlorid gewonnene Verbindung besteht nach neueren Untersuchungen zum gröfseren Theile aus dem *Phtalsäure-Naphtyläther*, enthält aber eine gewisse Menge eines Körpers beigemischt, welcher weit über 200° schmilzt, sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rothgelber Fluorescenz löst und seinerseits offenbar das wahre *Anhydrid des β-Naphtolphtaleïns* vorstellt.

E. Grimaux[2]) weist nach, dafs das von Schwartz[3]) durch Erhitzen von Orcin mit Chloroform und Aetznatron gewonnene *Homofluoresceïn*, $C_{22}H_{18}O_5$, mit dem von Nencki[4]) durch Einwirkung von Ameisensäure auf Orcin bei Gegenwart von Chlorzink erhaltenen *Orcinaurin*, $C_{22}H_{18}O_5$, identisch ist. Beide, nach

[1]) Ber. 1891, 2600. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 5, 465. — [3]) JB. f. 1880, 679 ff. — [4]) JB. f. 1882, 664 ff.

den Angaben der genannten Autoren dargestellte Verbindungen haben völlig das gleiche Aussehen, sie krystallisiren in rothen Nadeln mit grünen Reflexen, welche Krystallessigsäure enthalten, welche letztere sie bei 100° verlieren. Nach dem Trocknen bei 100° erscheinen sie in rothbraunen Nadeln, welche erst weit über 300° unter Ausstofsung rother Dämpfe und Verkohlung schmelzen. Beide Verbindungen geben in rothen Nadeln mit grünen Reflexen krystallisirende, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter lösliche Baryumsalze. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefern beide ein *Hexanitroderivat*, $C_{22}H_{12}(NO_2)_6O_5 . H_2O$, welches beim Behandeln mit Ammoniak in eine Verbindung $C_{22}H_{10}(NO_2)_6(NH_2)_2O_3$ übergeht. Das Orcinaurin zeigt in alkalischer Lösung starke Fluorescenz, während das Phtaleïn des Orcins und das Aurin des Resorcins (Resaurin) keine Fluorescenz zeigen. Der Name *Homofluoresceïn* mufs danach in der Literatur durch Orcinaurin ersetzt werden.

W. Königs [1]) wies in einer Mittheilung über *trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren* darauf hin, dafs entgegen dem Befund von J. Kachler [2]) (nach welchem bei dem Erhitzen der trockenen Silbersalze verschiedener flüchtiger, organischer Säuren diese letzteren der Hauptmenge nach unter Hinterlassung von metallischem Silber unzersetzt überdestilliren), die Zersetzung der Silbersalze organischer Säuren durch Erhitzen in manchen Fällen in anderem Sinne verläuft, und zwar derart, dafs unter Abspaltung von Kohlensäure die den betreffenden Säuren zu Grunde liegenden Verbindungen gebildet werden. So erhielten Königs und G. Körner [3]), ferner Königs und R. Geigy [4]) durch trockene Destillation der Silbersalze der α-Oxycinchoninsäure, α-Aethoxycinchoninsäure und α-Oxychinolinsäure in glatter Weise, unter Abspaltung von Kohlensäure, Carbostyril, Aethylcarbostyril und α-Oxypyridin, v. Pechmann und Cornelius [5]) führten auf diese Weise die von Ihnen synthetisch dargestellte Dioxyphenylessigsäure in Orcin über; sodann v. Pechmann und

[1]) Ber. 1891, 3589. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1575 ff. — [3]) JB. f. 1883, 1212 ff. — [4]) JB. f. 1884, 641 ff. — [5]) JB. f. 1886, 1277 f.

Jonas[1]) durch Destillation von phenylosotriazolcarbonsaurem Silber das der Säure zu Grunde liegende n-Phenylosotriazol, sowie E. Buchner[2]) durch Destillation der Silbersalze der Pyrazolintricarbonsäure und der Phenylpyrazolindicarbonsäure Pyrazol resp. Phenylpyrazol. In den Fällen, wo sich die Verwendung der Silbersalze wegen gar zu grofser Zersetzlichkeit verbietet, kann man sich auch vielleicht nach dem Vorgange von v. Pechmann[3]), welcher aus der Cumalinsäure durch trockene Destillation ihres Quecksilberoxydulsalzes Cumalin erhielt, an ihrer Stelle zu dem gleichen Zwecke der Quecksilbersalze bedienen.

M. Marx[4]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Reduction von Trimethylgallamid und über Acetylgallamide*. Das *Trimethylgallamid*, $(CH_3O)_3C_6H_2CONH_2$, wurde derart dargestellt, dafs Gallamid (1 Thl.) in der sechsfachen Menge reinen acetonfreien Methylalkohols suspendirt und mit der berechneten Menge Jodmethyl (3 Mol. auf 1 Mol. Gallamid) am Rückflufskühler gekocht wurde, unter langsamem Zusatz der berechneten Menge Kali (ebenfalls 3 Mol. auf 1 Mol. Gallamid) in der $2^1/_2$ fachen Menge Methylalkohol gelöst. Das so erhaltene *Trimethylgallamid* bildet weifse, verfilzte, seideglänzende, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leichter lösliche, bei 176 bis 177° schmelzende Säulen; es wird von den Mineralsäuren in der Kälte nicht angegriffen. Durch Kochen mit wässeriger Natronlauge wird es in die schon von Will[5]) durch Verseifen des Methylesters erhaltene, bei 168 bis 170° schmelzende *Trimethylgallussäure*, $C_6H_2(OCH_3)_3COOH$, übergeführt. Gemäfs der von Guareschi[6]) und von A. Hutchinson[7]) studirten Umwandlung aromatischer Amide mittelst Natriumamalgam in Alkohole wird auch das Trimethylgallamid (20 g), in 2 Liter Wasser und 600 ccm Alkohol gelöst, mittelst Behandeln mit $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam (1 kg), wobei die Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets stark sauer gehalten

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 1109. — [2]) Dissertation, S. 52 und 75. — [3]) Siehe diesen JB., S. 1925 ff. — [4]) Ann. Chem. 263, 249. — [5]) JB. f. 1888, 1460 f. — [6]) JB. f. 1874, 452. — [7]) Siehe diesen JB., S. 1813 f.

werden mufs, in *Trimethylgallusalkohol*, $(CH_3O)_3C_6H_2CH_2OH$, übergeführt, welcher ein schwach gelbliches, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leicht lösliches, unter 25 mm Druck bei 228° (uncorr.) constant siedendes, in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel vorstellt. Der Trimethylgallusalkohol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Färbung, Fehling'sche Lösung reducirt er nicht, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° wird er vollständig zersetzt. Wird das Trimethylgallamid (5 g) in einem Gemisch von 150 ccm Alkohol mit 500 ccm Wasser gelöst und mit 200 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam behandelt, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aber stets nur schwach sauer gehalten wird, so entsteht *Hexamethoxybenzil*, $(CH_3O)_3C_6H_2CO{-}COC_6H_2(OCH_3)_3$. Dasselbe ist dem Benzil sehr ähnlich; es bildet gelbe, seideglänzende, bei 189° schmelzende, in Wasser und Alkalien unlösliche, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Allkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht lösliche Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine charakteristische blaugrüne, bald heller grün werdende Färbung, von concentrirter Salzsäure wird es selbst beim Kochen nicht verändert. Durch Kochen mit 1 Thl. Kalihydrat und 20 Thln. Wasser nach dem Verfahren von Klinger[1]) wird das Hexamethoxybenzil in die *Hexamethoxybenzilsäure*, $[(CH_3O)_3C_6H_2{-}, (CH_3O)_3C_6H_2{-}]C(OH)COOH$, umgewandelt, welche in farblosen, langen, bei 175° unter Gasentwickelung schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol, sowie auch in verdünnten Alkalien leicht, in Wasser schwer löslichen Säulen krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit tiefblauer Färbung, welche bald in ein schmutziges Grün übergeht. Durch Behandeln mit Zinkstaub in Eisessiglösung wird das Hexamethoxybenzil in *Hexamethoxydesoxybenzoïn*, $(CH_3O)_3C_6H_2CO{-}CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$, übergeführt, welches farblose, lange, seideglänzende, bei 161 bis 162° schmelzende, in kaltem Wasser und Alkalien unlösliche, in

---

[1]) JB. f. 1886, 1657 ff.

Alkohol, Aether und Chloroform dagegen leicht lösliche Nadeln bildet, sowie in concentrirter Schwefelsäure sich unter tiefrother Färbung löst, welche bald in Gelbbraun übergeht. — Bei der Reduction des Trimethylgallamids mit Natriumamalgam entsteht endlich noch neben dem Hexamethoxybenzil ein farbloses Product, welches wahrscheinlich das entsprechende *Hydrobenzoïn* ist. Dasselbe wird in farblosen, bei 217° schmelzenden, in Wasser und Alkalien unlöslichen Nadeln erhalten, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine nach mehreren Stunden verschwindende, tief indigoblaue Färbung. — Schliefslich untersuchte Marx noch die Acetylirung des *Gallamids* und gelangte dabei zu einem Tetracetyl- nebst einem Triacetylgallamid. Wird das Gallamid (10 g) mit Essigsäureanhydrid (50 g) am Rückflufskühler gekocht, so scheidet sich das *Tetraacetylgallamid* beim Abkühlen in weifsen, glänzenden, bei 210° schmelzenden, in Wasser und Aether unlöslichen, in Alkohol, Benzol, Ligroïn und Eisessig schwer löslichen Prismen ab. Beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt, mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung und durch Natronlauge wird es schon in der Kälte verseift. Das aus der Mutterlauge dieses Tetraacetylgallamids gewonnene *Triacetylgallamid* ist wahrscheinlich identisch mit der von Schiff und Pons [1]) erhaltenen Verbindung, krystallisirt in völlig farblosen, schräg abgestumpften, bei 163° schmelzenden, an der Luft sich nicht verändernden Prismen, löst sich ziemlich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, jedoch nicht in Aether und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

C. Böttinger [2]) veröffentlichte eine Untersuchung über *einige Abkömmlinge des Tannins.* Während Er früher [3]) Verbindungen des letzteren mit Acetessigäther durch die Einwirkung von Natrium auf die Lösung des Tannins in Acetessigäther erhielt, fand Er, dafs dieselben sich besser durch Erhitzen von diesem (20 g) mit saurem, schwefelsaurem Kalium (30 g) und Acetessigäther (40 g) auf 190 bis 200° gewinnen lassen. Hierbei wird nach

---

[1]) JB. f. 1885, 1479 f. — [2]) Arch. Pharm. 229, 439. — [3]) JB. f. 1890, 1812 ff.

einem 15 Minuten langen Erhitzen hauptsächlich *Ditannacetessigäther*, $C_{20}H_{18}O_{11} . C_{14}H_{10}O_{9} . 2 H_{2}O$, bei einem 40 Minuten langen Erhitzen im Wesentlichen *Tannacetessigäther*, $C_{20}H_{18}O_{11} . H_{2}O$, erhalten. Der *Ditannacetessigäther* ist in Alkohol, Essigäther, Acetessigäther, Aether leicht, in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem Wasser unter Zersetzung löslich. Er löst sich ebenfalls in verdünntem Ammoniak und ist aus dieser Lösung durch Salzsäure fast unzersetzt wieder auszufällen. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 160° wird er unter Kohlensäureentwickelung zersetzt. Die wässerige Lösung desselben giebt mit Leimlösung und Salzsäure starke Niederschläge, mit Silberlösung einen weifsen, pulverigen, beim Kochen schwarz werdenden Niederschlag. Beim Einleiten von Brom in die wässerige Lösung fällt anfangs ein weifses Pulver aus, welches sich beim weiteren Einleiten von Brom wieder löst. Wird die durch Brom im Ueberschufs gelb gefärbte Lösung mit schwefliger Säure entfärbt, so erzeugt Leimlösung darin einen starken Niederschlag, Ammoniak eine prachtvoll rothe Färbung. Beim Erhitzen im Reagensrohre schmilzt der Ditannacetessigäther teigig zusammen, bläht sich auf und entwickelt Aceton, danach die Dämpfe des Tannins. Der *Tannacetessigäther* ist in kaltem Wasser kaum, in heifsem nur wenig, in Alkohol, Essigäther, Acetessigäther, Aether und verdünntem Ammoniak leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 160° giebt er die gleichen Spaltungsproducte wie der Ditannacetessigäther. Durch Brom wird der Tannacetessigäther einerseits gespalten, andererseits in ein bromhaltiges, in siedendem Wasser nicht lösliches Product umgewandelt. — Bei einem höchstens 54 Minuten anhaltenden Erhitzen von Tannin (20 g) mit saurem schwefligsauren Kalium (30 g) und Glycerin (30 g) auf 190 bis 200° erhielt Böttinger ein Gemisch von *Hydrotannsäure* und *Isohydrotannsäure*, welche durch Behandeln mit einem solchen von Alkohol und Aether, worin erstere ziemlich, letztere sehr schwer löslich ist, getrennt wurde. Die *Hydrotannsäure*, $C_{14}H_{14}O_{7}$, bildet ein braunes Pulver, welches in kaltem Alkohol, kalter verdünnter Essigsäure leicht, in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser wenig löslich

ist. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 160° giebt sie ein in verdünntem Ammoniak mit brauner Farbe lösliches Harz. Beim Erhitzen für sich schmilzt die Säure zu einem Teig, bläht sich auf und verkohlt. In Ammoniak löst sie sich mit rein brauner Farbe, die Lösung absorbirt Sauerstoff und wird von Essigsäure und Salzsäure gefällt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die Verbindung ein gelb gefärbtes, in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, kaltem Ammoniumcarbonat ganz unlösliches, in kalter verdünnter Natronlauge allmählich lösliches *Acetylderivat*. Die *Isohydrotannsäure*, $C_{14}H_{14}O_7$, bildet ein braunes Pulver, ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser wenig löslich, löst sich weder in kaltem, noch siedendem, absolutem Alkohol, leicht in wässerigem, siedendem Alkohol, nicht in kalter, verdünnter, wenig in siedender, verdünnter, und gar nicht in concentrirter Essigsäure. Das beim Erhitzen der Isohydrotannsäure mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 160° erhaltene Product löst sich nur in der Wärme in verdünntem Ammoniak. Die Säure selbst löst sich jedoch in wässerigem Ammoniak mit brauner Farbe, die Lösung absorbirt Sauerstoff. Aus der wässerig alkoholischen Lösung wird die Isohydrotannsäure durch wenig Salzsäure in röthlichen Flocken ausgefällt. Die beim Kochen der neuen Substanz mit Essigsäureanhydrid sich bildende *Acetylverbindung* wird als braunes, in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, verdünntem Ammoniumcarbonat nicht, in verdünnter Natronlauge allmählich lösliches Pulver erhalten. — Aus dem Verhalten der Hydrotannsäure und Isohydrotannsäure ist zu folgern, dafs sie keine Glycerinester sind und auch keinen Glycerinrest enthalten.

H. Trimble[1]) berichtete über das *Tannin des Kastanienholzes*. Er fand, dafs das Holz der Kastanie (Castanea resca von Linné oder Castanea Sativa Americana von Miller) bis zu 7,8 Proc. Tannin enthält, und dafs dieser aus Kastanienholz gewonnene Körper dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzt, wie die Gallusgerbsäure. Beim Erhitzen auf

[1]) Chem. News 64, 251.

200° zersetzt es sich in Pyro- und Metagallussäure. Auch giebt es ein dem Pentacetyltannin anscheinend in mancher Hinsicht ähnliches Acetylderivat.

Ch. Er. Guignet[1]) berichtete über die *Umwandlung von Gallussäure und Tannin in Benzoësäure*. Er fand, dafs, wenn man ein Gemisch von Ammoniak und gepulvertem Zink so lange erwärmt, bis regelmäfsige Wasserstoffentwickelung erfolgt, und dann eine warme Lösung von *Gallussäure* hinzugiebt, diese letztere sich nach einigen Stunden, wenn man die Temperatur auf circa 60° gehalten hat, vollständig in *Benzoësäure* umgewandelt hat. Die Gallussäure verwandelt sich dabei zuerst in Salicylsäure und dann in Benzoësäure. Zur Gewinnung der letzteren wird die Flüssigkeit mit Potasche gekocht, um das Zink als Carbonat niederzuschlagen und das Ammoniak als Carbonat zu entfernen, dann zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, worin das benzoësaure Kalium sich löst. — Ebenso lassen sich auch *Gallussäure* und *Tannin* durch Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in *Benzoësäure* überführen.

O. Rossin[2]) berichtete im Anschlufs an die Untersuchungen von G. Goldschmidt[3]) betreffs der *Metahemipinsäure* über einige *Derivate* der letzteren Substanz, $C_{10}H_{10}O_6$. Ihr *saures Silbersalz*, $C_{10}H_9O_6Ag$, durch Versetzen der freien Säure in wässeriger Lösung mit Silbernitrat erhalten, bildet einen nahezu farblosen, fein krystallinischen, am Lichte nicht dunkel werdenden Niederschlag. Das schon von Goldschmidt (l. c.) dargestellte *neutrale Silbersalz* ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich und färbt sich im Gegensatz zu dem sauren Salze am Lichte dunkel. Der *saure Aethylester*, $C_{12}H_{14}O_6$, wurde durch Kochen von Metahemipinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol dargestellt; er schmilzt bei 127°. Der *neutrale Aethylester*, $C_{14}H_{18}O_6$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Metahemipinsäure gewonnen, stellt einen höchst zähflüssigen,

---

[1]) Compt. rend. 113, 200. — [2]) Monatsh. Chem. 12, 486. — [3]) JB. f. 1885, 1698 ff.; f. 1888, 2259 f. und 2261.

lichtgelben Syrup vor, ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Kochen mit starker Salpetersäure wird die Metahemipinsäure in das in citronengelben, dünnen, weichen, bei 131 bis 132° schmelzenden, in Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln krystallisirende *Dinitroveratrol*, $C_8H_8O_6N_2$, übergeführt. Diese Nitroverbindung wird von Alkalien in der Kälte nicht aufgenommen, sie löst sich in starker Kalilauge erst beim anhaltenden Kochen. Die alkoholische Lösung derselben röthet blaues Lackmuspapier nicht. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor geht die Metahemipinsäure in *Normetahemipinsäure*, $C_8H_6O_6 . H_2O$, über, welche aus Wasser in charakteristischen, glänzenden, spröden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen krystallisirt, die nach Messungen von v. Lang dem rhombischen Systeme angehören. Ihr Axenverhältniſs ist $a:b:c = 1:0{,}8837:0{,}5879$. Beobachtete Flächen sind: (100), (010), (001), (111). Der Habitus der Krystalle ist durch die mehr oder weniger starke Entwickelung der drei Endflächen bedingt. Eine ausgezeichnete Spaltbarkeit verläuft den Flächen (010) parallel. Aus Aceton krystallisirt die Normetahemipinsäure in hübschen Nadeln, aus heiſsgesättigter, salzsaurer Lösung in sechsseitigen Plättchen oder kurzen Nadeln. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht, in Aether etwas schwerer, in Benzol sehr schwer, in Ligroïn gar nicht löslich. Die wässerige Lösung derselben giebt mit Eisenchlorid in sehr verdünnter Lösung die für alle, den Protocatechusäurerest[1]), $C_6H_3(C–)(OH)(OH)$, enthaltende Körper charakteristische, smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz verdünnter Sodalösung successive in Blau, Violett und Roth umschlägt; mit Quecksilberchlorid und Chlorbaryum keine Fällung; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelblich weiſsen, voluminösen, im Ueberschuſs des Reagens unlöslichen, beim Erhitzen sich schmutzig braun färbenden Niederschlag; mit Bleizucker einen anfangs flockigen, weiſsen und sich wieder

---

[1]) JB. f. 1880, 650 ff.

auflösenden, dann einen mehr gelatinösen, beim Kochen krystallinisch werdenden Niederschlag. Silbernitrat wird durch Normetahemipinsäure in neutraler Lösung nicht gefällt, beim Kochen damit scheidet sich etwas metallisches Silber ab; ammoniakalische Silberlösung wird sofort reducirt. Aus Kupfersulfatlösung scheidet die in Rede stehende Säure in der Kälte erst nach längerem Stehen, in der Wärme sofort Kupferoxydul ab; beim Erhitzen auf 150° geht dieselbe ferner, ohne vorher zu schmelzen, in das *Anhydrid*, $C_8H_4O_5$, über, welches in zarten, glänzenden, farblosen, zu strahligen Aggregaten sich vereinigenden Nadeln sublimirt und bei 247,5° schmilzt. Der *saure Aethylester*, $C_{10}H_{10}O_6$, durch Kochen des Normetahemipinsäureanhydrids mit absolutem Alkohol gewonnen, bildet weifse, ganz kleine, zu warzenförmigen Drusen vereinigte, bei 182° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzende, in Aceton äufserst leicht, in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Benzol sehr schwer, in Ligroïn fast gar nicht lösliche Säulchen. Die Lösungen des Esters röthen blaues Lackmuspapier; mit Eisenchlorid giebt er die charakteristische grüne Farbenreaction. Neutrale Silberlösung wird durch die Lösung desselben erst beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reducirt. Der *neutrale Aethylester*, $C_{12}H_{14}O_6$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Normetahemipinsäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in farblosen, schönen, glänzenden, gestreiften, bei 152° schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroïn nicht löslichen Nadeln. Ebenso wie die freie Säure und der saure Ester giebt auch der neutrale Ester mit Eisenchlorid die typische, grüne Farbenreaction. Neutrale Silbernitratlösung reducirt er erst beim Kochen, ammoniakalische dagegen sofort schon in der Kälte.

J. Homans, R. Steltzner und A. Sukow[1]) stellten *Derivate der Truxillsäuren* dar. Beim Behandeln von α-Truxillsäure mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 erhielten Sie zwei isomere Mononitrosäuren, von denen die b-Säure

[1]) Ber. 1891, 2589.

sich beim Erkalten der Lösung als weifser, körniger Niederschlag abschied, während die a-Säure aus der Mutterlauge mit Wasser ausgefällt wurde. Die *a-Mononitrotruxillsäure*, $[C_9H_7(NO_2)O_2]_2$, bildet kleine, bei 228 bis 229° schmelzende, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol schwer lösliche Prismen. Zum Unterschiede von den Nitrozimmtsäuren wird ihre Lösung in Soda von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht angegriffen. Ihre Salze krystallisiren nicht. Dagegen krystallisirt der *a-Mononitro-α-truxillsäure-Aethyläther*, $[C_9H_6(NO_2)O_2C_2H_5]_2$, in gelben, bei 138° schmelzenden Nädelchen. Die *b-Mononitrotruxillsäure*, $[C_9H_7(NO_2)O_2]_2$, ist in Alkohol und fast allen anderen Lösungsmitteln schwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 290° und reducirt Kaliumpermanganat nicht. Ihr *Silbersalz*, $[C_9H_6(NO_2)O_2Ag]_2$, wird als weifser, feinkörniger Niederschlag erhalten, das *Baryumsalz*, $([C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ba)_2 . H_2O$, ferner in hellgelblichen, in Wasser leicht löslichen Nadeln gewonnen. Die β- und γ-Truxillsäure geben nur je eine Mononitrosäure. Die *Mononitro-β-truxillsäure*, $C_9H_7NO_4$, scheidet sich beim Eingiefsen des Reactionsproductes in Wasser anfangs ölig aus und ist nur schwer zu reinigen; sie schmilzt bei 216°, löst sich leicht in Aether, Eisessig und Chloroform, schwer in heifsem Benzol und reducirt Kaliumpermanganat nicht. Die *Mononitro-γ-truxillsäure*, $C_9H_7NO_4$, bildet kleine, bei 293° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol nicht lösliche Prismen. Ihre Lösung in Soda reducirt nach einiger Zeit Kaliumpermanganat. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurden nur die Nitroderivate der α-Truxillsäure in Amidoderivate übergeführt. Die so erhaltene *salzsaure a-Amido-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(NH_2)O_2 . HCl]_2$, bildet äufserst lösliche Nädelchen. Aus ihr wird durch Fällen mit Natriumacetat die freie *a-Monoamido-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(NH_2)O_2]_2$, in silberglänzenden Blättchen gewonnen. Die *salzsaure b-Amido-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(NH_2)O_2 . HCl]_2$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwerer löslich sind wie die entsprechenden der salzsauren a-Säure. Das *Sulfat*, durch Zusatz der theoretischen Menge Schwefelsäure zur Lösung des Chlorhydrats dargestellt, bildet hübsche, schwer lösliche Nädelchen. Die *b-Monoamido-α-truxill-*

säure, $[C_9H_7(NH_2)O_2]_2$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln. — *b-Diazo-α-truxillsäurenitrat*, $[C_9H_7(N_2NO_3)O_2]_2$, wird durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Amidosäurechlorhydrats (5 g) unter Eiskühlung mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,18 (5 ccm) und Natriumnitrit (1,84 g) in schwach gelblich gefärbten, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nädelchen erhalten, welche beim Erhitzen auf dem Platinblech schwach verpuffen. Die Verbindung liefert mit β-naphtoldisulfosaurem Natrium den betreffenden Azofarbstoff, welcher Wolle schön ponceauroth färbt, aber kein directer Baumwollfarbstoff ist. — *b-Oxy-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(OH)O_2]_2$, durch Kochen einer mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzten Lösung des Amidosäurechlorhydrats in Schwefelsäure dargestellt, fällt aus der alkoholischen Lösung in farblosen, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen, krystallinischen Flocken aus. Die Säure löst sich in kalter Sodalösung und wird durch Säuren aus derselben wieder ausgefällt; sie schmilzt noch nicht bei 360°. Das durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellte *Calciumsalz*, $(C_9H_7O_3)_2Ca$, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung ausgefällt. *b-Acetyloxy-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(OC_2H_3O)O_2]_2$, durch Behandeln der β-Oxysäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in büschelförmig vereinten, bei 244° schmelzenden Nadeln.

J. F. Eykmann[1]) hat Seine Untersuchung[2]) der von Ihm in den Früchten des Illicium religiosum zuerst aufgefundenen und später auch noch in den echten, chinesischen Sternanisfrüchten nachgewiesenen *Shikimisäure* fortgesetzt. Die *Shikimisäure*, $C_7H_{10}O_5$, bildet ein weifses, aus feinen Nadeln bestehendes, wasserfreies und luftbeständiges Krystallpulver. Sie schmilzt bei 184° und hat das spec. Gewicht 1,599 bei 14°. In Wasser ist sie zu 18 Proc., in Weingeist zu 5 Proc. löslich, in absolutem Alkohol ferner kaum, in absolutem Aether, Chloroform und

---

1) Ber. 1891, 1278. — 2) JB. f. 1885, 1817; f. 1886, 1812 f.; hier *Shikiminsäure* genannt.

Benzol nahezu völlig unlöslich. Sie zersetzt leicht Carbonate, verhindert die Fällung mehrerer Metalloxyde durch Basen und reducirt weder ammoniakalische Silberlösung, noch alkalische Kupferlösung, dagegen momentan Kaliumpermanganat in mit Natriumcarbonat versetzter Lösung. Von den normalen Salzen der Shikimisäure, welche, soweit sie untersucht wurden, alle in Wasser leicht löslich sind, wurden das Kalium- und Natriumsalz, sowie die Salze der Erdalkalien und des Bleies nur in amorpher Form erhalten. Das *Ammoniumsalz* dagegen krystallisirt in rhombischen Sphenoïden, deren Axenverhältniſs $a:b:c = 0{,}827:1:1{,}759$ ist. Die Spaltbarkeit verläuft parallel dem Brachypinakoid, die optische Axenebene bildet die Basis (001), die erste Mittellinie ist die Axe a; die Doppelbrechung des Salzes ist negativ. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt auf circa 230° verwandelt sich die Shikimisäure in einen harzigen, in Wasser und Aether unlöslichen, in Weingeist leicht löslichen, nicht näher untersuchten Körper. Beim Erhitzen des shikimisauren Kalks auf circa 230° bilden sich Körper, welche mit Eisenchlorid starke Blaufärbung erzeugen, die durch Alkalien in Roth übergeht. Auch in der Kalischmelze bildet die Shikimisäure Substanzen, die diese Reaction zeigen und durch Bleiacetat gefällt werden. Es bilden sich hierbei wahrscheinlich neben Brenzcatechin und Protocatechusäure auch p- und m-Oxybenzoësäure. Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes wurde Phenol unter den Destillationsproducten nachgewiesen. Beim Erhitzen mit Fettsäureanhydriden giebt die Shikimisäure Triacidoxylsäuren. Derart wurden die *Triacetyl*-, die *Tripropionyl*- und die *Triisobutyrylshikimisäure* dargestellt. — Beim Erwärmen mit Salzsäure verwandelt sich die Shikimisäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in p-Oxybenzoësäure. Daneben fanden sich noch geringe Mengen eines in Chloroform leicht, in Wasser nicht löslichen öligen Körpers und einer in Wasser sehr leicht löslichen, intensiv süſs schmeckenden, sauer reagirenden Verbindung. Beim Behandeln mit Natriumamalgam in mit Salzsäure angesäuerter, wässeriger Lösung nimmt die Shikimisäure 2 Atome Wasserstoff auf. Die so erhaltene *Hydroshikimisäure*, $C_7H_{12}O_5$, wurde zum gröſsten Theile in einem

amorphen Zustande erhalten und nur ein kleiner Theil krystallisirte. Die Krystalle sind hemimorph und gehören dem monosymmetrischen System an. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}637 : 1 : 0{,}976$, der Winkel β ist $= 46^{0}\,0'\,30''$. Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 7 Thln. Wasser, sie reducirt weder ammoniakalische Silberlösung noch alkalische Kupferlösung, auch entfärbt sie nicht sofort eine mit Natriumcarbonat versetzte Kaliumpermanganatlösung. Die amorphe Hydrosäure bildet beim Erwärmen mit Salzsäure Benzoësäure, während die krystallisirte unter den gleichen Verhältnissen keine nachweisbare Menge Benzoësäure giebt. Im Uebrigen verhält sich die amorphe Substanz Reagentien gegenüber ganz ebenso wie die krystallisirte Säure. Durch Behandeln mit Brom wird die Shikimisäure in *Dibromshikimisäure*, $C_7H_{10}Br_2O_5$, übergeführt, deren Krystalle rhombische, dem Linksantimonylkaliumtartrat äufserst ähnliche Sphenoïde sind. Beim Erwärmen in wässeriger Lösung verwandelt sich dieser Körper unter Bromwasserstoffabspaltung in ein *Monobromshikimolacton*, $C_7H_9BrO_5$, welches in hexagonalen, keulenförmigen, hemimorphen Nadeln krystallisirt, welche am breiteren Ende durch Basis und linke Trapezoëderflächen abgestumpft, nach der Spitze zu durch Krümmung kegelförmig sind. Dieses Monobromshikimolacton wird durch Barytwasser in *Dioxyhydroshikimisäure*, $C_7H_{12}O_7$, übergeführt, welche in langen, monosymmetrischen Nadeln krystallisirt, bei welchen keine Hemimorphie beobachtet wurde. Das Axenverhältnifs ist bei ihnen $a:b:c = 2{,}021 : 1 : 1{,}407$, der Winkel $\beta = 74^{0}\,4'$. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem sehr leicht löslich, kaum in kaltem, besser in heifsem Weingeist, nicht in Aether, Chloroform und Benzol. Sie fängt bei 156° (uncorr.) an zu schmelzen, reducirt weder Kaliumpermanganat oder ammoniakalische Silberlösung, noch alkalische Kupferlösung in der Wärme, und giebt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine schöne Grünblaufärbung. Was die Constitution der Shikimisäure anlangt, so darf wohl in ihr mit ziemlicher Sicherheit, wegen ihrer leichten Ueberführbarkeit in aromatische Körper, ein sechsgliederiger Kohlenstoffring angenommen werden. Nach Eyk-

mann's Ansicht hat die folgende Formel

HOH
H_2 HOH
HOH H
COOH

für die Shikimisäure die gröfste Wahrscheinlichkeit. Zum Schlufs fafste Eykmann noch die Unterschiede tabellarisch zusammen, welche sich Ihm bei der vergleichenden Untersuchung der Shikimisäure mit dem Chinid [1]) und der Chinasäure ergaben:

	Chinid	Chinasäure	Shikimisäure
Formel	$C_7H_{10}O_5$	$C_7H_{12}O_6$	$C_7H_{10}O_5$
Entfärbt Permanganat .	nicht	nicht	momentan
Addirt Brom	nicht	nicht	zwei Brom
Ammoniumsalz	—	amorph	schön krystallisirt
Schmelzpunkt	198°	161°	184°
Mit $MnO_2 + H_2SO_4$ . .	—	liefert Chinon	liefert kein Chinon
Ein Körnchen mit H_2SO_4 schwach erwärmt . .	grünblaue Lösung und Kohlenoxydentwickelung	wie Chinid	Braunfärbung ohne Kohlenoxydentwickelung

Das durch Erhitzen der Chinasäure auf 220 bis 240° dargestellte *Chinid* schmolz bei 198°, reagirte neutral und bei seiner Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung wurde kein alkalische Kupferlösung reducirender Körper gebildet.

Fr. M. Perkin [2]) berichtete über *Darstellung und Eigenschaften einiger Piperonylderivate.* Die schon von Lorenz [3]) beschriebene *Piperonylacrylsäure*, $CH_2(-O-, -O-)C_6H_3-CH=CH-COOH$, wird am besten durch siebenstündiges Kochen von Piperonal (20 g) mit Essigsäureanhydrid (24 g) und geschmolzenem Natriumacetat (14 g) am Rückflufskühler erhalten; es bildet kleine, fast farblose, bei 238° schmelzende Nadeln. Durch Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,46 wird sie in *Mononitropiperonylacrylsäure*, $CH_2(-O-, -O-)C_6H_2(NO_2)-CH$

[1]) Chinasäureanhydrid, JB. f. 1859, 301. — [2]) Chem. Soc. J. 59, 150. — [3]) JB. f. 1880, 883 f.

=CH–COOH, und einen in geringer Menge als Nebenproduct auftretenden, kleine, braune, aufserordentlich explosive Nadeln bildenden Körper übergeführt, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Die *Mononitropiperonylacrylsäure*, welche auch durch Nitriren von Piperonal mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 und Erhitzen des so gebildeten Nitropiperonals (10 g) mit Essigsäureanhydrid (12 g) und geschmolzenem Natriumacetat (7 g) erhalten wird, krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, gelben, bei 240° sich, ohne völlig zu schmelzen, zersetzenden, in Alkohol, Benzol und Chloroform wenig, in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroläther fast gar nicht, in siedendem Eisessig leicht löslichen Tafeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit orangerother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken wieder aus. Das *Silbersalz* derselben, $C_{10}H_6NO_6Ag$, ist von schmutzigbrauner Farbe, wenig löslich in Wasser und verbrennt beim schnellen Erhitzen sehr heftig. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6NO_6Na$, bildet ein hellgelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Seine wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat einen gelblichweifsen, flockigen, in Wasser fast unlöslichen, mit Kupfersulfat einen hellgrünen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag. Das *Baryumsalz* krystallisirt in schönen, tief gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln, das *Calciumsalz* in mikroskopischen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Der *Methylester*, $CH_2(-O-, -O-)C_6H_2(NO_2)-CH=CH-COOCH_3$, krystallisirt in schönen, seideglänzenden, hellgelben, am Licht sich schmutzig braun färbenden, bei 152° schmelzenden, in Alkohol in der Hitze ziemlich, in der Kälte wenig, in Wasser fast gar nicht löslichen Nadeln. Der *Aethylester*, $CH_2(-O-, -O-)C_6H_2(NO_2)-CH=CH-COOC_2H_5$, bildet gelbbraune, bei 113 bis 114° schmelzende Nadeln. Durch Reduction mit Eisensulfat in ammoniakalischer Lösung wird die Nitropiperonylacrylsäure zu *Amidopiperonylacrylsäure*, $CH_2(-O-, -O-)C_6H_2(NH_2)-CH=CH-COOH$, reducirt, welche kleine, bräunliche, bei 205 bis 207° unter Zersetzung schmelzende, in Essigsäure leicht, in Alkohol wenig, in Chloroform und Petroläther schwer lösliche Nadeln bildet und nur eine sehr schwache Säure ist. *Aethylamidopiperonyl-ω-carboxylanhydrid*, $CH_2(-O-, -O-)C_6H_2$

(–NH–CO, –CH$_2$–CH$_2$), entsteht bei der Reduction des Nitropiperonylacrylsäure-Aethyl- resp. -Methyläthers mit Zink oder Zinn und Salpetersäure; er ist isomer mit dem aus Berberin erhaltenen ω-Amidoäthylpiperonylcarboxylanhydrid [1]); erstere Verbindung ist nur etwas weniger löslich und schmilzt etwas höher als die letztere. Das *Aethylamidopiperonyl-ω-carboxylanhydrid* schmilzt bei 235° (das Isomere schmilzt bei 181 bis 182°), ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol wie Chloroform, sehr leicht löslich in Essigsäure, wenig löslich in Benzol und Petroläther; es löst sich auch in heifser, 50procentiger Salzsäure, scheint aber keine Nitrosoverbindung zu bilden. — *Tetrabrompiperonylacrylsäure*, $CBr_2(-O-, -O-)C_6H_3-CHBr-CHBr$ COOH(?), bildet sich bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Piperonylacrylsäure, und zwar als weifses, gegen 188° unter Zersetzung schmelzendes, in Alkohol und heifsem Benzol sehr leicht, in kaltem Benzol schwer lösliches Pulver. Durch wässerige Kalilauge wird dieselbe in *Tribrompiperonyläthylen*, $CBr_2(-O-, -O-)C_6H_3-CBr=CH_2$, übergeführt, welches aus Chloroform in farblosen, glänzenden, bei 185,5° schmelzenden Prismen krystallisirt. Aus dem Einwirkungsproducte von alkoholischer Kalilauge auf Tetrabrompiperonylacrylsäure wird durch Aether ein öliger, neutraler Körper ausgezogen. Der Rückstand enthält noch drei Verbindungen, eine bei 188°, eine bei 210 bis 211° und eine bei 250° schmelzende Verbindung, welche letztere nicht weiter untersucht wurde. Die bei 188° schmelzende, in Eisessig leicht lösliche Verbindung wurde als *β-Tribrompiperonylacrylsäure*, $CBr_2(-O-, -O-)C_6H_3-CBr=CHCOOH$, die bei 210 bis 211° schmelzende, in Eisessig schwer lösliche Verbindung als *α-Tribrompiperonylacrylsäure*, $CBr_2(-O-, -O-)C_6H_3-CH=CBrCOOH$, bezeichnet. Beide Säuren zeigen gleiche Löslichkeitsverhältnisse, sie sind in siedendem Benzol und kalter Essigsäure schwer, in heifser Essigsäure leicht löslich. Das neben denselben durch Aetherextraction gewonnene, ölige, neutrale Product wurde als *Dibrompiperonyläthylen*, $CBr_2(-O-, -O-)C_6H_3-CH=CH_2$, erkannt.

---

[1]) JB. f. 1890, 2079 ff.

Es bildet im reinen Zustande mikroskopische, farblose, bei 85° schmelzende, in Essigsäure, Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther fast nicht lösliche Nadeln, welche beim Erhitzen in kleinen Mengen unter Zersetzung destilliren. Endlich wurde noch *Piperonal* durch Erhitzen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung in das isomere *Piperonyloïn*, $CH_2(-O-, -O-)C_6H_3-CH(OH)-CO-C_6H_3(-O-, -O-)CH_2$, übergeführt, welches tief gelbe, bei 120° schmelzende, in Chloroform, Methyl- und Aethylalkohol wie Essigsäure leicht, in Aether wenig lösliche, nadelförmige Massen bildet und durch Salpetersäure sehr leicht oxydirt wird.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

L. Gattermann [1]) veröffentlichte ein *Verfahren zur Isolirung aromatischer Sulfosäuren.* Statt der üblichen Abscheidung mittelst der Baryum-, Calcium- oder Bleisalze schlägt Er vor, in das mit Wasser verdünnte Sulfonirungsgemisch Kochsalz bis zur Sättigung einzutragen, wodurch die Natriumsalze vieler Sulfosäuren meist in schön krystallisirter Form und in guter Ausbeute abgeschieden werden. Zur Trennung von anhaftendem Kochsalz genügt das Umkrystallisiren des Rohproductes aus Alkohol. Nach Seinen Versuchen läſst sich dies Verfahren zur Gewinnung von Benzol-, Toluol-, Xylol-, Mesitylen-, Phenol-p-, Phenoldi-, m-Benzoësulfosäure und anderer mehr anwenden.

Ad. Claus und H. Bopp [2]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Sulfonirung von m-Monochlornitrobenzol und m-Monochloranilin.* Sie fanden, daſs gemäſs den Angaben von Post und Meyer [3]) bei der Sulfonirung von m-Chlornitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure bei 125° stets zwei Monosulfosäuren gebildet werden, deren Trennung durch die Baryumsalze mittelst Alkohol am besten gelingt. Die Monosulfosäure, die in gröſserer

---

[1]) Ber. 1891, 2121. — [2]) Ann. Chem. 265, 95. — [3]) JB. f. 1881, 868 ff.

Menge erhalten wird, wenn man eine anhydridreichere Schwefelsäure zur Sulfonirung verwendet, und deren Baryumsalz in Alkohol löslich ist, erkannten Sie als *m-Monochlor-m-nitrobenzolsulfosäure*, $C_6H_3ClNO_2SO_3H$. Das *Sulfonchlorid*, $C_6H_3Cl_{[5]}NO_{2[3]}SO_{2[1]}Cl$, ist ein in Aether und Chloroform leicht lösliches, bald braun werdendes Oel, welches selbst in der Kälte nicht erstarrt. Das *Sulfamid*, $C_6H_3ClNO_2SO_2NH_2$, krystallisirt in kleinen, farblosen, in Alkohol sehr leicht, in Wasser und Chloroform weniger löslichen, bei 164 bis 165° schmelzenden Blättchen. Durch Reduction der m-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure wurde die schon von Post und Meyer (l. c.) beschriebene *m-Monochloranilin-m-sulfosäure* in Form von farblosen Nadeln oder kleinen Säulchen erhalten, welche von allen Sulfosäuren des m-Chloranilins die lichtbeständigste ist und sich am wenigsten leicht färbt. Diese m-Chloranilin-m-sulfosäure wurde zur Feststellung ihrer Constitution durch die in Form von platten Nädelchen krystallisirende *Diazochlorbenzolsulfosäure* und das Sulfochlorid in das bei 147° schmelzende, in Form von Blättchen oder farblosen Nadeln krystallisirende *m-Monochlorbenzolsulfamid* übergeführt. Das zunächst entstandene *m-Monochlorbenzolsulfochlorid* stellt ein nicht krystallisirendes Oel vor. Wird bei der Sulfonirung des m-Chlornitrobenzols eine anhydridärmere Schwefelsäure verwendet, so entsteht neben der m-Chlornitrobenzolsulfosäure fast in gleicher Menge *o-Monochlor-o-nitrobenzolsulfosäure*, deren Baryumsalz in Alkohol unlöslich ist. Das *Sulfochlorid* derselben, $C_6H_3ClNO_2SO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in gelben, glänzenden, bei 180° schmelzenden, zu Aggregaten verwachsenen, in Chloroform schwer löslichen Prismen. Das *Sulfamid*, $C_6H_3ClNO_2SO_2NH_2$, bildet lange, farblose Nadeln, die sich zu gröfseren, Salpeterkrystallen ähnelnden, gestreiften Säulen zusammenlagern. Das Sulfamid zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen unter Verkohlung. Durch Reduction geht die o-Chlor-o-benzolsulfosäure in die schon von Post und Meyer (l. c.) erhaltene, kleine, gelbliche Krystallblättchen bildende *m-Monochloranilin-o-sulfosäure*, $C_6H_3ClNH_2SO_3H$, über. Diese wurde zur Feststellung ihrer Constitution in das bei 188° schmelzende, aus Aether in feinen Nädelchen krystalli-

sirende *o-Monochlorbenzolsulfamid* übergeführt. — Bei der Sulfonirung des m-Chloranilins erhielten Dieselben entgegen den Angaben von Post und Meyer (l. c.) stets zwei Monosulfosäuren, wahrscheinlich können auch unter Umständen noch eine dritte und vierte entstehen. Zweifellos ist für dies abweichende Resultat nicht allein der Anhydridgehalt der Schwefelsäure von Bedeutung, sondern auch die Reactionstemperatur mafsgebend. Das beste Resultat erzielten die Genannten beim 10- bis 12 stündigen Erhitzen des m-Chloranilins als schwefelsaures Salz mit der drei- bis sechsfachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure im Wasserbade. Die Trennung der beiden so erhaltenen Sulfosäuren gelingt nicht gut durch die Baryumsalze. Die Säuren selbst jedoch besitzen verschiedene Löslichkeit in Wasser, wodurch ihre Trennung ermöglicht wurde. Die schwer löslichere, in charakteristischen, rhomboëdrischen Krystallen sich abscheidende Säure erwies sich als *m-Monochloranilin-a-o-sulfosäure*, $C_6H_3ClNH_2SO_3H$. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in prachtvoll ausgebildeten, glänzenden, rothbraunen, wasserfreien Rhomboëdern. Zur Feststellung ihrer Constitution wurde die Säure in das bei 52 bis 53° schmelzende, in Nadeln krystallisirende *p-Monochlorbenzolsulfochlorid* und in das bei 140° schmelzende, gelbe Kryställchen bildende *p-Monochlorbenzolsulfamid*, sowie in das bei 187° schmelzende *o-Monochlorbenzolsulfamid* (s. oben) übergeführt. Die neben der m-Chloranilin-a-o-sulfosäure bei der Sulfonirung des m-Chloranilins entstehende *m-Monochloranilin-p-sulfosäure*, $C_6H_3ClNH_2SO_3H$, konnte noch nicht in völlig reinem Zustande isolirt werden. Zur Feststellung ihrer Constitution wurde sie in das bei 136 bis 138° schmelzende *p-Monochlorbenzolsulfamid* übergeführt.

Ad. Claus und Chr. Mann[1]) berichteten über die *Sulfonirung von p-Monochlornitrobenzol* und *p-Monochloranilin.* Beim Sulfoniren des p-Chlornitrobenzols entsteht stets von den beiden möglichen Monosulfosäuren nur die eine, welche die Sulfogruppe orthoständig zum Chloratom und metaständig zur Nitrogruppe

[1]) Ann. Chem. 265, 87.

enthält. Zur Darstellung derselben wird das Clornitrobenzol mit dem sechsfachen Gewichte einer, etwa 10 bis 12 Proc. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure im Oelbade auf 120 bis 130° erhitzt, bis die Reactionsmasse sich vollständig in verdünntem Alkali löst. Die so erhaltene *o-Monochlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_3H.2H_2O$, bildet schöne, meist sehr regelmäfsig ausgebildete Krystalle, die, wenn nicht grofs, farblos, wenn massiger, gelblich erscheinen. Die Krystalle sind in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, schmelzen bei etwa 105° zu einer bräunlichen Flüssigkeit und verlieren ihr Krystallwasser erst nach längerem Erhitzen auf 110°. Nach Messungen von Kraatz gehören dieselben dem asymmetrischen Krystallsysteme an. Ihr Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}8584:1:0{,}8520$, die Winkel sind $\alpha = 91^\circ 50'$, $\beta = 116^\circ 54'$, $\gamma = 87^\circ 49'$. Beobachtete Formen ferner: $(100)\infty\bar{P}\infty$, $(010)\infty\breve{P}\infty$, $(001)0P$, $(110)\infty P'$, $(0\bar{1}0)'P\infty$, $(11\bar{1})P$. Die Krystalle sind entweder tafelförmig nach (010) oder prismatisch gestreckt nach (001):(010). Gemessene Winkel sind $(001):(100) = 63^\circ 91'$; $(001):(010) = 89^\circ 4'$; $(001):(0\bar{1}1) = 37^\circ 35'$; $(001):(11\bar{1}) = 114^\circ 50'$; $(100):(110) = 38^\circ 4'$; $(010):(110) = 53^\circ 29'$; $(010):(1\bar{1}\bar{1}) = 55^\circ 29'$; $(0\bar{1}1):(11\bar{1}) = 133^\circ 21'$. Das *Ammoniumsalz*, $C_6H_3ClNO_2SO_3NH_4.H_2O$, bildet glänzende, durchsichtige, farblose, in gröfseren Krystallen schwach gelbliche Säulen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3ClNO_2SO_3K$, erscheint in wasserfreien, farblosen, kleinen, glänzenden, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_6H_3ClNO_2SO_3Na.H_2O$, krystallisirt in Form von Nadeln oder Blättchen. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_3ClNO_2SO_3)_2Ba$, wird in schönen, einen Stich ins Gelbliche zeigenden, glänzenden, in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslichen Krystallblättchen erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_3ClNO_2SO_3)_2Ca.8H_2O$, krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol löslichen, grofsen, wasserklaren Tafeln oder Prismen, die beim Aufbewahren verwittern und porzellanartig werden. Das *Kupfersalz*, $(C_6H_3ClNO_2SO_3)_2Cu.5H_2O$, bildet prachtvolle, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, blafsgrüne, grofse, tafelförmige oder prismatische Krystalle. Das *Bleisalz*, $(C_6H_3ClNO_2SO_3)_2Pb.7H_2O$,

erscheint in grofsen, leicht löslichen, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, die an der Luft unter Wasserverlust undurchsichtig werden. Das *Sulfonchlorid*, $C_6H_3ClNO_2SO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in prachtvollen, glasglänzenden, durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten, bei 89 bis 90° schmelzenden Säulen. Das *Sulfamid*, $C_6H_3ClNO_2SO_2NH_2$, bildet farblose, glasglänzende, in Aether, Chloroform, Alkohol und heifsem Wasser lösliche, bei 185 bis 186° schmelzende Nadeln und Säulchen. Durch Reduction mit Zinn und verdünnter Salzsäure wird die o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure in die *o-Monochlor-a-m-amidobenzolsulfosäure (p-Monochloranilin-m-sulfosäure)*, $C_6H_3ClNH_2SO_3H$, übergeführt, deren *Zinndoppelsalz* prächtige grofse, glänzende, farblose Säulen bildet. Die freie *o-Chlor-a-m-amidobenzolsulfosäure* krystallisirt in kleinen, farblosen, gern einen röthlichen Schein annehmenden, glänzenden, wasserfreien, prismatischen Nadeln. Ihr *Baryumsalz*, $(C_6H_3ClNH_2SO_3)_2Ba . 6H_2O$, wird in kleinen, nadelförmigen, in Alkohol fast unlöslichen Krystallen gewonnen. — Zur Sulfonirung des *p-Monochloranilins* wird am besten das trockene, schwefelsaure Salz desselben mit dem achtfachen Gewichte rauchender, etwa 15 Proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure etwa sechs bis acht Stunden lang im Wasserbade erhitzt und die Masse sodann in nicht zu viel kaltes Wasser eingetragen. Es entstehen hierbei stets die beiden möglichen Sulfosäuren, die aus dem p-Chloranilin entstehen können, nämlich *p-Monochloranilin-m-sulfosäure*, $C_6H_3Cl_{[4]}NH_{2[1]}SO_3H_{[3]}$, welche in Form kleiner, farbloser, wasserfreier Nadeln und Säulchen erhalten, sowie mit der oben beschriebenen, durch Reduction der o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure dargestellten Säure völlig identisch gefunden wurde; ferner die *p-Monochloranilin-o-sulfosäure*, $C_6H_3Cl_{[4]}NH_{2[1]}SO_3H_{[2]} . 2H_2O$, welche kurze, dicke, oblonge Prismen bildet. Diese Säure dürfte aus der nach Laubenheimer[1]) dargestellten Chlornitrobenzolsulfosäure durch Reduction erhalten werden; die in dieser Richtung angestellten Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Zu erwähnen bleibt, dafs das nach Letzterem erhaltene *chlornitro-*

[1]) JB. f. 1882, 458 f.

benzolsulfosaure Natrium, $C_6H_3Cl_{[6]}NO_{2[2]}SO_{3[1]}Na . 2H_2O$, in kleinen, glänzenden Nädelchen krystallisirt. Das *Monochlornitrobenzolsulfosäurechlorid*, $C_6H_3ClNO_2SO_2Cl$, ist ein dickflüssiges, braunes, unter 0° nicht erstarrendes Oel. Das *Monochlornitrobenzolsulfamid*, $C_6H_3ClNO_2SO_2NH_2$, bildet, aus Aether krystallisirt, gelbliche, bei 159° schmelzende Blättchen.

Hausser[1]) beschrieb *Mononitrosulfobenzoësäure und Salze* derselben. Er stellte die genannte *Säure*, $C_6H_3(COOH)_{[1]}(SO_3H)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$, dar durch Oxydation von Nitrotoluolsulfosäure mittelst Kaliumpermanganat. Nitrotoluolsulfosaures Kalium (50 g) und Kaliumpermanganat (86 g) wurden in 4,5 Liter Wasser gelöst und die Lösung acht bis zehn Stunden im Kochen erhalten. Nachdem die Masse sich entfärbt hatte und erkaltet war, wurde filtrirt und das Filtrat eingeengt. Die ersten Krystallisationen aus der eingeengten Lösung enthalten noch unoxydirtes Salz. Zuletzt krystallisirt das *neutrale nitrosulfobenzoësaure Kalium*, $C_6H_3(NO_2)(COOK)SO_3K$, aus. Dasselbe bildet kurze, dicke Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6H_3(NO_2)(COOH)SO_3K . H_2O$, entsteht beim Behandeln des neutralen Kaliumsalzes mit Schwefelsäure, und zwar in Form von kleinen, prismatischen Krystallen. Das *Bleisalz*, $C_6H_3(NO_2)(COO)SO_3Pb . 2,5H_2O$, durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Bleiacetat gewonnen, bildet kurze, dicke Prismen. Die freie *Nitrosulfobenzoësäure*, $C_6H_3(NO_2)(COOH)SO_3H$, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in prismatischen Nadeln, manchmal auch in Tafeln. Die Säure ist stark hygroskopisch. Mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirend schmilzt sie bei 120 bis 125° unter Wasserabgabe; im wasserfreien Zustande jedoch höher, bei 146°.

P. Fischer[2]) berichtete über Darstellung und Derivate der *p-Monochlor-m-nitrobenzolsulfosäure und der a-o-Monochlor-m-nitrobenzolsulfosäure.* Die erstere Säure, $C_6H_3Cl_{[1]}(NO_2)_{[2]}SO_3H_{[4]}$, wurde sowohl durch Sulfurirung von o-Chlornitrobenzol, als auch durch Nitrirung von p-Chlorbenzolsulfosäure dargestellt, doch

---

1) Bull. soc. chim. [3] 6, 391. — 2) Ber. 1891, 3185.

verdient die letztere Darstellungweise den Vorzug. Chlorbenzol (100 g) wurde mit einem Gemisch von krystallisirter Pyroschwefelsäure (140 g) und concentrirter Schwefelsäure (140 g) in p-Chlorbenzolsulfosäure übergeführt und diese durch Zusatz von Baryumnitrat (280 g) unter Kühlung nitrirt. Die so erhaltene *p-Monochlor-m-nitrobenzolsulfosäure* krystallisirt in feinen, weifsen Nädelchen, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton, Glycerin, ist unlöslich in Aether und Benzol, enthält wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser und zersetzt sich über 200° unter Schwärzung. Sie hat einen angenehm aromatischen Geruch und schmeckt bitter adstringirend, ist stark hygroskopisch und zerfliefst beim Stehen an der Luft. Deren *Baryumsalz*, $[C_6H_3Cl(NO_2)SO_3]_2Ba \cdot H_2O$, krystallisirt in compacten, gelben Krystallen, oder blafsgelben, glänzenden Blättchen, die in Alkohol fast unlöslich sind. Das *Ammoniumsalz* bildet farblose, wasserfreie, glänzende Nadeln; das Kaliumsalz wird in wasserfreien, langen, glänzenden, gelblichweifsen Nadeln erhalten, ebenso das *Natriumsalz*; das *Kupfersalz* bildet in Wasser leicht lösliche, smaragdgrüne Nadeln; das *Bleisalz* erscheint in weifsen, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das *Chlorid*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in grofsen, durchsichtigen, bei 40 bis 41° schmelzenden Krystallen, die sich bei der Destillation, selbst im Vacuum, völlig zersetzen. Das *Amid*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_2NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, prismatischen Säulen, aus Wasser in gelblichweifsen Nadeln und schmilzt bei 175 bis 176°. *p-Monochlor-m-amidobenzolsulfosäure (p-Chlormetanilsäure)*, $C_6H_3Cl_{[1]}(NH_2)_{[3]}SO_3H_{[4]} \cdot H_2O$, wurde durch Reduction der Nitrosäure mittelst Eisenvitriol dargestellt, resp. in prachtvoll glänzenden, weifsen, bis 2 cm langen Nadeln erhalten, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Eisenchlorid ruft in der Lösung der Säure beim Erhitzen eine dunkelbraune Färbung hervor, ebenso Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Kaliumpermanganatlösung wird davon sofort entfärbt. Ihr *Baryumsalz*, $[C_6H_3Cl(NH_2)SO_3]_2Ba \cdot 4H_2O$, wird in farblosen Nadeln erhalten; das *Kaliumsalz*, $C_6H_3Cl(NH_2)SO_3K$, bildet farblose, krystallwasserfreie Nadeln oder Blättchen. *a-o-Monochlor-*

m-nitrobenzolsulfosäure, $C_6H_3Cl_{[1]}(NO_2)_{[4]}SO_3H_{[2]}.2H_2O$, wurde durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von p-Chlornitrobenzol (1 Thl.) mit einem Gemisch von krystallisirter Pyroschwefelsäure (4 Thln.) und gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (2 Thln.) auf 120 bis 130° dargestellt. Die in Wasser, Alkohol und Glycerin leicht lösliche Säure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in grofsen, nicht hygroskopischen, durchsichtigen Krystallen, aus heifs gesättigter, stark salzsaurer Lösung in prächtigen, langen Nadeln. Ihr *Baryumsalz*, $[C_6H_3Cl(NO_2)SO_3]_2Ba$, ist wasserfrei und bildet farblose, glänzende Blättchen; das *Kaliumsalz*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_3K$, krystallisirt, wasserfrei, in prächtigen, glänzend weifsen Nadeln. Das *Chlorid*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_2Cl$, wird in schönen, durchsichtigen, bei 89 bis 90° schmelzenden Krystallen erhalten; das *Amid*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_2NH_2$, erscheint in glänzend weifsen Blättchen oder farblosen Nädelchen. *a-o-Monochlor-m-amidobenzolsulfosäure (a-o-Chlormetanilsäure)*, $C_6H_3Cl_{[1]}(NH_2)_{[4]}SO_3H_{[2]}$, durch Reduction der Nitrosäure mit Eisenvitriol erhalten, krystallisirt in krystallwasserfreien, prächtigen, glänzend weifsen, in heifsem Wasser löslichen, in absolutem Alkohol, Eisessig und Glycerin fast unlöslichen Nadeln. Deren *Baryumsalz*, $[C_6H_3Cl(NH_2)SO_3]_2Ba.4H_2O$, wird in farblosen, feinen, mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisirenden Nädelchen erhalten.

Derselbe[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf einige negativ substituirte Halogenbenzolsulfosäuren.* Er untersuchte die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure, a-o-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure, p-Brom-m-sulfobenzoësäure, a-o-Brom-m-sulfobenzoësäure und a-Brombenzol-m-disulfosäure. Bei allen fünf Säuren hatte die Einwirkung des Ammoniaks und Anilins die glatte Herausnahme des Halogens und seine Ersetzung durch die Amido- bezw. Anilidogruppe unter gleichzeitiger Bildung des halogenwasserstoffsauren Salzes der einwirkenden Basen zur Folge. Die *p-Monochlor-m-nitrobenzolsulfosäure* geht durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im ge-

[1]) Ber. 1891, 3785.

schlossenen Rohre auf 120 bis 140° in *p-Monoamido-m-nitrobenzolsulfosäure*, $C_6H_3\equiv(NH_{2[1]}, -NO_{2[2]}, -SO_3H_{[4]})$, über. Die Säure fällt aus der wässerigen Lösung anscheinend unkrystallinisch als ein gelb gefärbter Körper aus. Deren *Baryumsalz*, $(C_{12}H_{10}N_4S_2O_{10}Ba)_2 . 5H_2O$, bildet gelbe Krystalle. Durch Erhitzen im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf 150° wird diese p-Amido-m-nitrobenzolsulfosäure unter Abspaltung der Sulfogruppe in das bei 71° schmelzende o-Nitranilin übergeführt. Auch in dem p-Chlor-m-nitrobenzolsulfamid wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 120° das Chlor durch die Amidogruppe ersetzt und derart *p-Monoamido-m-nitrobenzolsulfamid*, $C_6H_3\equiv(-NH_{2[1]}, -NO_{2[2]}, -SO_2NH_{2[4]})$, in tiefgelben Nadeln oder auch in goldglänzenden Blättchen erhalten, welche bei 206 bis 207° schmelzen. — *a-m-Mononitro-o-amidobenzolsulfosäure*, $C_6H_3\equiv(-NH_{2[1]}, -SO_3H_{[2]}, -NO_{2[4]})$, entsteht in analoger Weise aus der a-o-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure; sie bildet gelbe Kryställchen und giebt bei der Reduction *p-Phenylendiaminsulfosäure*, $C_6H_3\equiv(-NH_{2[1]}, -SO_3H_{[2]}, -NH_{2[4]})$. Das *Baryumsalz der a-m-Nitro-o-amidobenzolsulfosäure*, $C_{12}N_{10}N_4S_2O_{10}Ba . H_2O$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelben, prächtigen Krystallen. *a-m-Mononitro-o-amidobenzolsulfamid*, $C_6H_3\equiv(-NH_{2[1]}, -SO_2NH_{2[2]}, -NO_{2[4]})$, aus dem a-o-Chlor-m-nitrobenzolsulfamid dargestellt, krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen, glänzenden, bei 210° schmelzenden Nadeln, durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung in hellgelben Blättchen. — Anilin vereinigt sich mit der p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure zu dem in glänzenden, farblosen Nadeln oder Blättchen krystallisirenden *p-monochlor-m-nitrobenzolsulfosauren Anilin*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_3H . C_6H_5NH_2$. Beim Erhitzen beider Verbindungen wird das Chlor aus der Säure eliminirt und es entsteht *m-mononitro-p-anilidobenzolsulfosaures Anilin*, $C_6H_3(NHC_6H_5, NO_2, SO_3H) . C_6H_5NH_2$, welches in prächtigen, gelbbraunen, grofsen, in heifsem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton leicht, in Aether und Benzol nicht löslichen Nadelbüscheln krystallisirt. Die freie *m-Mononitro-p-anilidobenzolsulfosäure (o-Nitrodiphenylamin-p-sulfosäure)*, $C_6H_3\equiv(-NHC_6H_{5[1]}, -NO_{2[2]}, -SO_3H_{[4]})$, bildet in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton leicht, in Aether fast nicht, in Benzol nicht

lösliche orangefarbene Krystalle. Ihr *Baryumsalz*, $C_{24}H_{18}N_4S_2O_{10}Ba \cdot H_2O$, krystallisirt in prachtvoll dunkel goldglänzenden Krystallblättchen. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* krystallisiren ebenfalls mit 1 Mol. Krystallwasser und sind schöne, orangefarbene Körper, welche sich in Wasser mit dunkelrother Farbe lösen. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser in prachtvoll goldglänzenden Blättchen. Das *Chlorid*, $C_6H_3(NHC_6H_5, NO_2)SO_2Cl$, bildet, aus Aether krystallisirt, rothbraune Nadeln, die einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch besitzen. Das *Amid*, $C_6H_3(NHC_6H_5, NO_2)SO_2NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in gänzenden, rothen, bei 162° schmelzenden Krystallen. Das *Anilid*, $C_6H_3(NHC_6H_5, NO_2)SO_2NHC_6H_5$, wird in langen, feinen, orangegelben, bei 157° schmelzenden, wollartig zusammenhaftenden Nädelchen erhalten, welche sich leicht mit rothbrauner Farbe in Alkohol, Aceton und Eisessig lösen. *p-Anilido-m-amidobenzolsulfosäure (o-Amidodiphenylamin-p-sulfosäure)*, $C_6H_3{\equiv}(-NHC_6H_{5[1]}, -NH_{2[2]}, -SO_3H_{[4]})$, entsteht durch Reduction der Nitrosäure, und zwar als ein nur undeutlich krystallinischer Niederschlag. Deren *Baryumsalz*, $[C_6H_3(NHC_6H_5)(NH_2)SO_3]_2Ba \cdot 2H_2O$, bildet mikroskopisch kleine, bräunliche Nädelchen. Das *Anilid*, $C_6H_3(NHC_6H_5)(NH_2)SO_2NHC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 157° schmelzenden Nadeln, das *Chlorhydrat* desselben in schönen, weifsen, bei 181 bis 182° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Anilid eine tief violette Färbung. — Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140° geht die m-Nitro-p-anilidobenzolsulfosäure unter Abspaltung der Sulfogruppe in das schon von M. Schöpff[1]) dargestellte *o-Mononitrodiphenylamin*, $C_6H_4{=}(-NO_2, -NHC_6H_5)$, über, welches in glänzenden, orangerothen, rhombischen, bei 75° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. *o-Mononitrodiphenylnitrosamin*, $(C_6H_5-, NO_2C_6H_4-){=}N-NO$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit in concentrirt wässeriger Lösung auf eine Eisessiglösung von o-Nitrodiphenylamin. Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, rhombische,

---

1) JB. f. 1889, 935 f.; f. 1890, 987 f.

schwach gefärbte, bei 99 bis 100° schmelzende Blättchen. Die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure zeigt es nicht, statt der blauen erhält man eine tief violette Färbung. — a-o-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure (S. 2020) vereinigt sich mit Anilin zu dem in langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden, ohne zu schmelzen, sich über 200° zersetzenden *a-o-monochlor-m-nitrobenzolsulfosauren Anilin*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_3H . C_6H_5NH_2$. Werden die beiden Körper zusammen erhitzt, so wird das Chlor eliminirt und es entsteht *a-o-anilido-m-nitrobenzolsulfosaures Anilin*, $C_6H_3(NHC_6H_5, NO_2)SO_3H . C_6H_5NH_2$, welches sich in prachtvollen, centimeterlangen, braunen, in Wasser, Alkohol, Aceton löslichen, in Aether und Benzol unlöslichen Nadeln mit schönem, violettem Glanze zeigt. Die hieraus erhaltene *a-m-Mononitro-o-anilidobenzolsulfosäure (p-Nitrodiphenylamin-o-sulfosäure)*, $C_6H_3\equiv(-NHC_6H_{5[1]}, -SO_3H_{[2]}, -NO_{2[4]})$, krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in kleinen, glänzenden, olivgrünen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Blättchen. Deren *Baryumsalz*, $[C_6H_3(NHC_6H_5, NO_2)SO_3]_2Ba . 5H_2O$, bildet in siedendem Wasser leicht lösliche, lange, büschelig vereinigte, glänzende, orangegelbe Nadeln. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in prächtigen, orangefarbenen, wasserfreien Nadeln. Das *Chlorid*, $C_6H_3(NHC_6H_5)(NO_2)SO_2Cl$, wird in grünlich gelben, bei 102 bis 104° schmelzenden, in Aether, Benzol und Choroform leicht löslichen Nadeln von eigenthümlichem Geruch erhalten. Das *Amid* krystallisirt aus Alkohol in rothgelben, bei 173° schmelzenden, in Wasser fast unlöslichen Krystallen. Das *Anilid*, $C_6H_3(NHC_6H_5)(NO_2)SO_2NHC_6H_5$, wird, aus Alkohol krystallisirt, in glänzenden, grünlich gelben, bei 164° schmelzenden Nadeln erhalten. *a-o-Anilido-m-amidobenzolsulfosäure (p-Amidodiphenylamin-o-sulfosäure)*, $C_6H_3\equiv(-NHC_6H_{5[1]}, -SO_3H_{[2]}, -NH_{2[4]})$, durch Reduction der Nitrosäure dargestellt, bildet feine, dunkel gefärbte, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die sich an der Luft bald schwärzlich färben. Deren *Baryumsalz*, $[C_6H_3(NHC_6H_5, NH_2)SO_3]_2Ba . H_2O$, krystallisirt in silbergrauen, glänzenden Blättchen. Das *Anilid*, $C_6H_3(NHC_6H_5)(NH_2)SO_2NHC_6H_5$, wird, aus Alkohol krystallisirt, in glänzenden, bei 171° schmelzenden Blättchen erhalten, welche mit concentrirter Schwefelsäure eine violette

Färbung geben. Das Salz: *a-o-Anilido-m-amidobenzolsulfanilidchlorhydrat* bildet weiſse Nadeln, welche gegen 200° sich zu schwärzen anfangen und bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt das Chlorhydrat eine olivgrüne Färbung. — p-Brom-m-sulfobenzoësäure wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 120° in *p-Amido-m-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3\equiv(-NH_{2[1]}, -SO_3H_{[3]}, -COOH_{[4]})$, übergeführt, welche aus concentrirt wässeriger Lösung in feinen Nädelchen krystallisirt. Deren *Baryumsalz*, $C_6H_3(NH_2)(SO_3)COOBa . 2H_2O$, wird in groſsen, schön ausgebildeten, durchsichtigen, farblosen Krystallen erhalten. Das *Kaliumsalz* krystallisirt wasserfrei in durchsichtigen Nadeln. Anilin verbindet sich mit p-Brom-m-sulfobenzoësäure zu dem in langen, glänzend weiſsen Nadeln krystallisirenden, über 200° ohne zu schmelzen sich zersetzenden *p-monobrom-m-sulfobenzoës. Anilin*, $C_6H_3Br(COOH)SO_3H . C_6H_5NH_2$. Werden beide Körper zusammen im geschlossenen Rohre erhitzt, oder in Glycerinlösung gekocht, so wird das Brom eliminirt und *p-Anilido-m-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3(NHC_6H_5, SO_3H)COOH$, gebildet, welche in feinen, schwach gefärbten, glänzenden Krystallblättchen krystallisirt; deren *Baryumsalz* enthält $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das *anilidosulfobenzoësaure Anilin*, $C_6H_3(NHC_6H_5, COOH)SO_3H.C_6H_5NH_2$, bildet bräunliche, groſse Krystalldrusen. — *a-o-Monobrom-m-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3\equiv(-Br_{[1]}, -COOH_{[2]}, -SO_3H_{[4]})$, durch Sulfurirung von o-Brombenzoësäure mit 3 Thln. krystallisirter Pyroschwefelsäure und 3 Thln. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure dargestellt, wurde in weiſsen, in Wasser sehr leicht löslichen Nädelchen gewonnen. Das *neutrale Baryumsalz*, $C_6H_3Br(COO)SO_3Ba . 2H_2O$, krystallisirt in glänzend weiſsen Blättchen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 160 bis 180° wird die a-o-Brom-m-sulfobenzoësäure in die *a-o-Amido-m-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3\equiv(-NH_{2[1]}, -COOH_{[2]}, -SO_3H_{[4]})$, übergeführt, deren *Baryumsalz*, $[C_6H_3(NH_2)(COO)SO_3Ba]_2 . 5H_2O$, durchsichtige Krystalle bildet. Mit Anilin giebt a-o-Brom-m-sulfobenzoësäure in der Kälte das in langen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln krystalli-

sirende *Anilinsalz*, beim Erhitzen dagegen *a-o-anilido-m-sulfobenzoësaures Anilin*, $C_6H_3(NHC_6H_5, COOH, SO_3H).C_6H_5NH_2$, welches in schwach bräunlichen Blättchen erhalten wird. Die freie *a-o-Anilido-m-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3\equiv(-NHC_6H_{5[1]}, COOH_{[2]}, -SO_3H_{[4]})$, bildet in Wasser leicht lösliche, feine Nädelchen, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen. Ihr *Baryumsalz*, $C_{13}H_9NSO_5Ba.5H_2O$, zeigt glänzende, gelblich gefärbte Blättchen. — a-Brombenzol-m-disulfosäure, durch Sulfurirung der p-Brombenzolsulfosäure dargestellt, wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 160 bis 180° in *a-Amidobenzol-m-disulfosäure (Disulfanilsäure)*, $C_6H_3\equiv(-NH_{2[1]}, SO_3H_{[2]}, -SO_3H_{[4]})$, übergeführt, deren *Baryumsalz*, $C_6H_5NS_2O_6Ba.3H_2O$, mit 3 Mol. Krystallwasser in weifsen Blättchen auftritt. *a-Amido-m-benzoldisulfamid (Disulfanilamid)*, $C_6H_3NH_2(SO_2NH_2)_2$, krystallisirt in weifsen, glänzenden, bei 235° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen. Anilin vereinigt sich in der Kälte mit a-Brombenzol-m-disulfosäure zu dem in durchsichtigen, glänzenden Blättchen krystallisirenden, in Alkohol fast unlöslichen, in Glycerin löslichen *a-monobrombenzol-m-disulfosauren Anilin*, $C_6H_3Br(SO_3H)_2.2C_6H_5NH_2$. Beim Erhitzen beider Körper in Glycerinlösung wird das Brom eliminirt und *Diphenylamin-o-p-disulfosäure*, $C_6H_3(NHC_6H_5)(SO_3H)_2$, gebildet. Die in Wasser äufserst leicht lösliche Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden; ihr *Baryumsalz*, $C_{12}H_9NS_2O_6Ba.3H_2O$, ist ein unkrystallinischer, gelblich gefärbter Körper. *a-Anilidobenzol-m-disulfanilid (Diphenylamin-o-p-disulfanilid)*, $C_6H_3\equiv(-NHC_6H_{5[1]}, -SO_2NHC_6H_{5[2]}, -SO_2NHC_6H_{5[4]})$, durch Erhitzen von a-Brombenzol-m-disulfochlorid mit überschüssigem Anilin dargestellt, zeigt gut ausgebildete, gelbliche, bei 221 bis 222° schmelzende Krystalle, welche in Alkohol leicht, in Eisessig und Glycerin schwer, in Wasser nicht löslich sind. — Die Versuche ergeben die allgemeine Regel, dafs in Halogenbenzolen, welche in o- und p-Stellung zugleich negative Substituenten besitzen, das Halogen bei der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen durch den Ammoniakrest resp. den substituirten Ammoniakrest ersetzt wird.

R. Otto und J. Tröger[1]) untersuchten die *Einwirkung von Jod auf benzolsulfinsaures Natrium bei Gegenwart von Mercaptanen* in der Absicht, auf diesem Wege die Synthese von Estern der Thiosulfosäuren, der sogenannten *Disulfoxyde*, zu bewirken. Der Versuch hat ergeben, dafs bei der Einwirkung von Jod auf eine Lösung äquimolekularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und *Thiophenol*natrium zwar nicht der Phenylester der Benzolthiosulfosäure, das sogenannte Phenyldisulfoxyd, gebildet wird; hingegen wurden als Reactionsproducte Phenyldisulfid und *Benzolsulfonjodid* nachgewiesen. Analog bei Anwendung von Natriumäthylmercaptid, an Stelle von Natriumphenylmercaptid, liefs sich die Bildung von Aethyldisulfid neben Benzolsulfonjodid nachweisen.

Dieselben[2]) berichteten ferner über einige *Reactionen des benzolthiosulfosauren* resp. *p-toluolthiosulfosauren Kaliums* und über die *krystallographischen Eigenschaften des p-thiotoluolsulfosauren Kaliums.* Molekulares Silber wirkt auf *benzolthiosulfosaures Kalium* unter Bildung von Schwefelsilber und Sulfinsäuresalz ein. Mit Chlorsilber vereinigt sich das genannte *thiosulfosaure* Salz nach der Gleichung $2 C_6H_5S_2O_2K + AgCl = KCl + C_6H_5S_2O_2K . C_6H_5S_2O_2Ag$ zu dem Doppelsalz von *benzolthiosulfosaurem Kalium* und *benzolthiosulfosaurem Silber*, welches in kleinen Nadeln krystallisirt. Auch *p-toluolthiosulfosaures Kalium* geht mit dem entsprechenden Silbersalze eine Doppelverbindung ein. Beim Erwärmen von *benzolthiosulfosaurem Kalium* in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid entsteht ein orangegelber bis rothgelber Niederschlag, welcher sich wie das Eisenoxydsalz der Benzolthiosulfosäure verhält. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird derselbe nur langsam, durch Natronlauge leicht unter Bildung von Eisenoxydhydrat und benzolthiosulfosaurem Natrium zersetzt. Wird dagegen unter Erwärmen in überschüssige Eisenchloridlösung benzolthiosulfosaures Kalium eingetragen, so macht sich sofort der Geruch nach Benzolsulfonchlorid geltend, es scheidet sich Schwefel ab, und indem nur wenig thiobenzolsulfo-

[1]) Ber. 1891, 1145. — [2]) Daselbst, S. 491.

saures Eisenoxyd resultirt, findet sich in der Flüssigkeit reichlich Eisenoxydulsalz. Ganz analog verhält sich *p-toluolthiosulfosaures Kalium* gegen Eisenchlorid. Aetzkali ferner zersetzt das *benzolthiosulfosaure*, ebenso wie auch das *p-toluolthiosulfosaure Kalium* unter Abspaltung eines Schwefelatoms in sulfinsaures Salz. — *p-Toluolthiosulfosaures Kalium* bildet nach Messungen von Brugnatelli stark glänzende, farblose, durchsichtige Krystalle des monosymmetrischen Krystallsystems. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0{,}8854:1:1{,}5436$ und der Winkel $\beta = 60^{0}\,8'$. Beobachtete Formen sind: $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{021\}$; gemessene Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 75^{0}\,2'$; $(110):(001) = 66^{0}\,44'$; $(001):(\bar{1}11) = 86^{0}\,16'$. Durch gleiche Entwickelung der Flächen von $\{001\}$ und von $\{110\}$ sehen die Krystalle gewöhnlich rhomboëderähnlich aus; selten sind sie tafelförmig nach $\{001\}$ ausgebildet; ihre Spaltbarkeit ist vollkommen nach $\{001\}$. Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene, die erste Mittellinie liegt im stumpfen Winkel β. Die Doppelbrechung ist sehr stark und positiv; $\varrho > 0$. Auf $\{001\}$ tritt eine optische Axe aus.

R. Otto[1]) untersuchte das *Verhalten der Chloranhydride organischer Sulfosäuren gegen Thiophenole und Thioalkohole bei Gegenwart von Alkali.* Er fand, daſs *Benzolsulfochlorid* und *Thiophenol* bei Gegenwart von Kali sich zu *Phenyldisulfid* und benzolsulfinsaurem Kali umsetzen, und zwar verläuft die Reaction zwischen Benzolsulfochlorid und Thiophenol so leicht und quantitativ, daſs dieselbe zur Darstellung von Benzolsulfinsäure Verwendung finden könnte. Das *Phenyldisulfid* wurde aus Alkohol krystallisirt in glänzenden, bei 60 bis 61° schmelzenden Nadeln erhalten. *Benzolsulfochlorid* und *Thio-p-kresol* setzen sich ebenfalls bei Gegenwart von Kali in *Tolyldisulfid* und benzolsulfinsaures Kalium um. *p-Toluolsulfochlorid* und *Thio-p-kresol* wirken bei Gegenwart von Kali unter Bildung von *Tolyldisulfid* und toluolsulfinsaurem Kalium auf einander ein. Das *Tolyldisulfid* krystallisirt aus Alkohol in bei 43° schmelzenden Blättchen. — Bei der Einwirkung von *Aethylsulfochlorid* auf *Aethylmercaptan* in

---

[1]) Ber. 1891, 713.

Gegenwart von Kali entstand bei 150 bis 152° siedendes *Aethyldisulfid* und *äthylsulfinsaures* Salz, welches mit Zink und Schwefelsäure *Aethylmercaptan* ergab, das durch Quecksilberoxyd zu einem in kleinen, atlasglänzenden Blättchen krystallisirenden, bei 77° schmelzenden *Mercaptid* umgewandelt wurde. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt dasselbe in metallisches Quecksilber und Disulfid.

O. Hinsberg[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über einige *Benzolsulfamide und gemischte secundäre Amine.* Wie Er schon früher[2]) mitgetheilt, lassen sich Alkohol und Aminbasen durch Behandeln mit Benzolsulfochlorid und Alkali in die zugehörigen Benzolsulfosäureester resp. -amide umwandeln. Diese so erhaltenen Amide der Benzolsulfosäure, sowie unter diesen besonders das Benzolsulfamid selbst, und die Benzolsulfamide der primären Basen zeichnen sich dadurch vor fast allen anderen Säureamiden aus, dafs sie starke Säuren sind und als solche mit den Alkalien leicht lösliche Salze geben, die gegen überschüssiges Alkali aufserordentlich beständig sind. Hierdurch besitzen die Benzolsulfamide der primären Basen auch ein verhältnifsmäfsig grofses Reactionsvermögen. So werden einige derselben in alkalischer Lösung durch Oxydationsmittel verändert, andere reagiren bei Gegenwart von Alkali mit Brom unter Bildung von substituirten Stickstoffbromiden; ganz allgemein ist aber die Fähigkeit der Salze der primären Benzolsulfamide, sich in wässeriger Lösung mit den Halogenverbindungen der Fettreihe und theilweise auch der aromatischen Reihe derart umzusetzen, dafs Benzolsulfamide secundärer Basen entstehen. Durch Spaltung dieser Benzolsulfamide gemischter Basen mit concentrirter Salzsäure bei 150° gelingt es, gemischte secundäre Aminbasen darzustellen, von denen bisher nur wenige Vertreter, namentlich in der Fettreihe, bekannt sind. *Benzolsulfonäthylmethylamid*, $C_6H_5SO_2NCH_3C_2H_5$, wird durch Erhitzen von Benzolsulfonmethylamid mit überschüssiger Kalilauge, Alkohol und Jodäthyl als dickflüssiges, in Wasser, Säuren und Alkalien schwer, in Alkohol und Aether

---

[1]) Ann. Chem. 265, 178. — [2]) JB. f. 1890, 1760 f.

leicht lösliches Oel erhalten, welches geruchlos ist und unter 50 mm Druck nahezu unzersetzt destillirt. *Aethylmethylamin*, $NHCH_3C_2H_5$, entsteht durch Spaltung dieses Benzolsulfonmethyläthylamids im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure bei 150°, es siedet bei 33 bis 34°. Das *Aethylmethylaminchlorhydrat*, $NHCH_3C_2H_5 . HCl$, bildet farblose, hygroskopische, in Wasser und Alkohol äufserst leicht lösliche, bei 126 bis 130° schmelzende Nadeln. Die übrigen Salze des Aethylmethylamins sind sämmtlich in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Mit Quecksilberchlorid und Natriumnitrit geben die Lösungen derselben keine Niederschläge. Das *Chloroplatinat* krystallisirt aus Wasser in ziemlich grofsen, langgestreckten Tafeln. — *Benzolsulfonpiperidin*, $C_6H_5SO_2NC_5H_{10}$, entsteht leicht durch Schütteln von Piperidin mit mäfsig concentrirter Kali- oder Natronlauge und Benzolsulfochlorid; es bildet farblose, bei 93 bis 94° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Prismen. — *Benzolsulfonbenzylamid*, $C_6H_5SO_2NHCH_2C_6H_5$, wird nach der oben angegebenen Methode aus Benzolsulfochlorid, Benzylamin und Alkalilauge in farblosen, bei 88° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten. — *Benzolsulfonmethylbenzylamid*, $C_6H_5SO_2NCH_3CH_2C_6H_5$, durch Erwärmen von Benzolsulfonbenzylamid mit Natronlauge und Jodmethyl unter Zusatz von etwas Alkohol dargestellt, bildet eine farblose, bei 94° schmelzende, krystallinische Masse, welche beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf 160 bis 180° in Benzolsulfosäure und Methylbenzylamin gespalten wird. Dieses *Methylbenzylamin*, $C_6H_5CH_2NHCH_3$, ist eine bei 184° siedende, farblose Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruch. Das Sulfat und Chlorhydrat desselben sind sehr leicht löslich; letzteres scheidet in wässeriger Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit ein öliges Nitrosamin von angenehmem Geruch ab. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt in langen, gelbrothen, bei circa 193° schmelzenden, in Wasser mäfsig löslichen Nadeln. — *Benzolsulfon-o-toluid*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$, bildet farblose, bei 125 bis 126° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Mit Alkalien giebt die Base leicht lösliche, beständige Salze, sie ist

dagegen mit Mineralsäuren unvereinbar. *Benzolsulfon-p-phenetidin*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4OC_2H_5$, bildet farblose, bei 142° schmelzende Nadeln. Mit Alkali und Jodmethyl erwärmt geht es in das in grofsen, durchsichtigen Tafeln krystallisirende, bei 79° schmelzende *Benzolsulfonmethylphenetidin*, $C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_4OC_2H_5$, über. — *Dibenzolsulfondiphenetidin*, $C_{28}H_{28}N_2S_2O_6$, wird dargestellt durch Auflösen von Benzolsulfonphenetidin in heifser, concentrirter Sodalösung und Eintragen einer concentrirten wässerigen Lösung von Jod-Jodkalium in diese Lösung. Aus Eisessig und dann noch aus Alkohol krystallisirt bildet das Dibenzolsulfondiphenetidin bei 168° schmelzende, in Alkohol, Aether, Eisessig ziemlich schwer lösliche, farblose Nädelchen. Diese Dibenzolsulfonverbindung besitzt noch saure Eigenschaften, indem sie mit Kalilauge ein in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliches, krystallinisches Salz liefert. Zu seiner Bildung mufs demnach beim Zusammentreten der beiden Moleküle Benzolsulfonphenetidin das eine derselben den Imidwasserstoff, das andere ein Wasserstoffatom des Benzolkerns abgeben. Hiernach wäre das vorläufig als Dibenzolsulfondiphenetidin bezeichnete Product eigentlich ein Diphenylaminderivat von der Formel $C_6H_3\equiv[-OC_2H_5, -N=(-SO_2C_6H_5, -C_6H_4OC_2H_5), -NHSO_2C_6H_5]$. Beim Erhitzen des in Rede stehenden Körpers mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 170° wird Benzolsulfosäure und Chloräthyl abgespalten; aufserdem wird ein blauer, in Alkali löslicher Farbstoff gebildet, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist, welcher aber offenbar einer weitergehenden Condensation, vielleicht unter Azinbildung oder Oxazinbildung, sein Dasein verdankt. — *Monobenzyldibenzolsulfondiphenetidin*, $C_{28}H_{27}N_2S_2O_6-CH_2C_6H_5$, durch Behandeln von Dibenzolsulfonphenetidin mit Benzylchlorid und Kalilauge dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen, bei 158° schmelzenden Nädelchen. — *Dibenzolsulfon-p-phenylendiamin*, $C_6H_4=(-NHSO_2C_6H_5, -NClSO_2C_6H_5)$, bildet farblose, glänzende, bei 247° schmelzende, in heifsem Alkohol mäfsig, in Wasser fast nicht lösliche Blättchen. — *Dibenzolsulfondiäthyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NC_2H_5SO_2C_6H_5)_2$, durch Behandeln von Dibenzolsulfon-p-phenylendiamin mit Kalilauge und Jodäthyl in alkoholischer

Lösung erhalten, zeigt weifse, in verdünntem Alkohol mäfsig lösliche, bei 197° schmelzende Nädelchen. Das aus dieser Verbindung dargestellte *symmetrische Diäthylphenylendiamin* wird in bräunlichen Krystallen erhalten, welche im Vacuum unzersetzt destilliren. Durch Essigsäureanhydrid wird es in das *Diacetyldiäthyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NC_2H_5COCH_3)_2$, übergeführt, welches aus Wasser in farblosen, bei 186 bis 187° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — *Dibenzolsulfon-o-toluylendiamin* bildet in Alkalien leicht, in Ammoniak mäfsig leicht lösliche, bei 178 bis 179° schmelzende Blättchen. Kupfersulfat fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Verbindung ein amorphes, blaues Kupfersalz aus. — *Dibenzolsulfondiäthyltoluylendiamin* wird durch Einwirkung von Kalilauge und Jodäthyl auf Dibenzolsulfon-o-toluylendiamin in alkoholischer Lösung in weifsen, bei circa 117° schmelzenden Nädelchen gewonnen, welche $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol enthalten. Die von dem letzteren befreite Substanz schmilzt bei circa 70°. *Diäthyltoluylendiamin*, $C_7H_6(NHC_2H_5)_2$, entsteht durch Verseifung obiger Verbindung mit concentrirter Salzsäure, und zwar als ein bei 265° siedendes, farbloses Oel. Dasselbe besitzt einen charakteristischen, etwas an Sperma erinnernden Geruch, und färbt sich beim Stehen an der Luft sehr rasch dunkel. Mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht, wie bei den nichtsubstituirten Orthodiaminen, eine rothbraune Färbung. Auch Platinchlorid ruft in der Wärme eine ähnliche Farbenveränderung damit hervor. Mit Quecksilberchlorid giebt die verdünnte salzsaure Lösung keine Fällung; dagegen entsteht mit Ferrocyankalium in concentrirteren Lösungen ein weifser Niederschlag. Die Mineralsalze sind sämmtlich leicht löslich und anscheinend schwer krystallisirbar. In Wasser ist das Diamin schwerer löslich wie das nichtsubstituirte Toluylendiamin. Die Azinbildung konnte bei diesem Orthodiamin, welches beide Amidogruppen substituirt hat, nicht mehr deutlich constatirt werden. Zwar entsteht mit Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung eine Verbindung, welche in der als Lösungsmittel vorhandenen Essigsäure mit rothgelber Farbe löslich ist. Jedoch wird dieselbe beim Abdampfen der mit Wasser verdünnten Lösung unter Bildung

amorpher Substanzen völlig zersetzt. — Ueber die Chinoxalinbildung mit Orthodiketonen sind noch keine entscheidenden Versuche angestellt.

W. Traube [1]) hat Seine Untersuchungen [2]) über die *Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe* fortgesetzt. Bezüglich der Darstellungsweise der Salze dieser Verbindungen hat sich folgende Methode als die beste erwiesen. Man läſst die Chlorsulfonsäure (1 Mol.) zu dem mit dem mehrfachen Volum Chloroform verdünnten Amin (2 Mol.) unter guter Abkühlung zutropfen. Dann schüttelt man das Reactionsgemisch mit ungefähr der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks aus, bis der in dem Chloroform entstandene Niederschlag sich völlig in der wässerigen Schicht gelöst hat. In dieser letzteren sind auſser sulfaminsaurem Ammoniak noch Chlorammonium und schwefelsaures Ammonium vorhanden. Die Schwefelsäure wird zunächst durch Baryt entfernt, dann das Chlorammonium durch Kochen der Lösung mit Bleioxyd beseitigt und in Lösung gegangenes Blei durch Schwefelammonium gefällt. Aus der so von Ammoniumchlorid und -sulfat befreiten Lösung erhält man beim vorsichtigen Eindampfen die meist gut krystallisirenden Ammoniumsalze der Sulfaminsäuren. Läſst man nicht Chlorsulfonsäure in einer Chloroformlösung von Anilin eintropfen, sondern giebt man umgekehrt in eine Lösung von Chlorsulfonsäure Anilin, so entsteht auf Zusatz von nur 1 Mol. Anilin zuerst wahrscheinlich chlorsulfonsaures Anilin, welches beim Zusatz eines zweiten Moleküls Anilin mit diesem unter Bildung von salzsaurem und *phenylsulfaminsaurem Anilin* reagirt. Bei der Einwirkung krystallisirter, rauchender Schwefelsäure auf *Anilin* in Chloroformlösung unter Abkühlung entsteht neben schwefelsaurem Anilin ausschlieſslich phenylsulfaminsaures Anilin. Auch beim Zusammenbringen von verdünntem Anilin mit Chlorsulfonsäure läſst sich die Entstehung von Phenylsulfaminsäure nachweisen, woraus man wohl schlieſsen kann, daſs die Bildung von Phenylsulfaminsäure stets derjenigen der Sulfanilsäure vorausgeht, in Folge der gesteigerten Temperatur lagert

[1]) Ber. 1891, 360. — [2]) JB. f. 1890, 1958 f.

sich dann erstere Säure in letztere um. *Dibromphenylsulfaminsaures Baryum*, $(C_6H_3Br_2NHSO_3)_2Ba$, wurde durch Einwirkung von Bromwasser auf eine Lösung von phenylsulfaminsaurem Baryum in schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich in heifsem Wasser sind. Beim Kochen mit Säuren zerfällt das Salz in Dibromanilin und Schwefelsäure. Die Darstellung des Chlorids der Phenylsulfaminsäure gelang nicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid resp. Phosphoroxychlorid auf das Kalisalz der Säure. Aus dem Reactionsproducte wurde statt dessen einige Male nach dem Zusatz von Anilin ein Körper erhalten, der sich bei der Analyse als *Sulfanilid*, $SO_2(NHC_6H_5)_2$, erwies. Dieses letztere ist in kaltem Wasser fast nicht, leichter jedoch löslich in heifsem Wasser, sowie in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird es nicht wie die Sulfaminsäuren gespalten, auch gegen Alkalien ist es beständig. Es verhält sich wie eine Säure, löst sich in Alkalien und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder ausgeschieden. *Methylphenylsulfaminsaures Ammonium*, $C_6H_5NCH_3SO_3NH_4$, wurde durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylanilin in Chloroformlösung dargestellt. Es ist frisch dargestellt farblos, färbt sich aber an der Luft bald violett. Das analoge *Kaliumsalz* ist ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver. Das *Ammoniumsalz der Diphenylsulfaminsäure* liefs sich nicht in fester Form gewinnen, da sich seine Lösung selbst bei alkalischer Reaction unter Abscheidung von Diphenylamin zersetzte. — *β-Naphtylsulfaminsaures Ammonium*, durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β-Naphtylamin dargestellt, stellt aus Wasser umkrystallisirt eine weifse, sich allmählich roth färbende Krystallmasse vor. Es ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich. — *Diamylsulfaminsäure*, $(C_5H_{11})_2NSO_3H$, wurde durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Diamylamin in Chloroformlösung, Extraction des Reactionsproductes mit verdünnter Natronlauge und Zersetzen dieses Auszuges mit Säuren dargestellt. Die Diamylsulfaminsäure schmilzt bei 98°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser oder ver-

dünnten Säuren erleidet sie keine Zersetzung, erst beim Kochen mit concentrirten Säuren wird sie gespalten, sie verhält sich also in Bezug auf ihre Beständigkeit wesentlich anders wie die aromatischen Sulfaminsäuren. Sind in diesen beide Wasserstoffatome der Amidgruppe durch aromatische Gruppen vertreten, wie in der Diphenylsulfaminsäure, so zerfallen die Säuren selbst in alkalischer Lösung in Schwefelsäure und die Base. Krystallisirte Salze wurden deshalb nicht erhalten. Wird eine dieser negativen aromatischen Gruppen durch eine Alkylgruppe ersetzt, wie in der Methylphenylsulfaminsäure, so wächst die Beständigkeit der Verbindung. In neutraler oder alkalischer Lösung wird dieselbe auch in der Wärme nicht verändert. Die Salze dieser Sulfaminsäuren krystallisiren leicht, nicht jedoch die freien Säuren, die beim Eindampfen ihrer Lösungen zerfallen. Ein wesentlich gleiches Verhalten zeigen diejenigen Sulfaminsäuren, bei welchen, wie in der Phenylsulfaminsäure, nur ein Amidwasserstoffatom durch eine aromatische Gruppe vertreten ist. Auch hier kann man die Salze krystallisirt, die freie Säure jedoch nur in wässeriger Lösung erhalten. Die Sulfaminsäuren der Fettreihe dagegen, sowohl diejenigen, welche sich von einem primären, als auch die, welche sich von einem secundären Amin ableiten, sind in saurer, wie in alkalischer Lösung sehr beständig und können ebenso, wie die allen diesen Verbindungen zu Grunde liegende Amidosulfosäure im krystallisirten Zustande erhalten werden.

E. Kafka[1]) beschrieb *Derivate* der nach dem Verfahren von Wallach und Wüsten[2]) dargestellten *Benzaldehydmonosulfosäure. Benzaldoximsulfosaures Natrium*, $C_6H_4=(-SO_3Na, -CH=NOH)$, wurde erhalten durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von 1 Mol. benzaldehydmonosulfosaurem Natrium und $1^1/_2$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat mit Natriumcarbonat; es bildet weiſse, glänzende, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen. Das *Natriumsalz des Benzylidensulfosäurehydrazons*, $C_6H_4=(-SO_3Na, -CH=N-NH-C_6H_5)$, entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf benzaldehydmonosulfosaures

[1]) Ber. 1891, 791. — [2]) JB. f. 1883, 471.

Natrium in schönen, farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz des Benzylidensulfosäure-Diphenylhydrazons*, C_6H_4=(–SO_3Na, –CH=N–N$(C_6H_5)_2$, wurde dargestellt durch Einwirkung von Diphenylhydrazonchlorhydrat auf benzaldehydmonosulfosaures Natrium, es krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heifsem Wasser leicht löslichen Blättchen. Das *Natriumsalz des Benzylidensulfosäure-α-Naphtylamins*, C_6H_4=(–SO_3Na, –CH=N$C_{10}H_7$), durch Einwirkung von α-Naphtylamin (1 Thl.) auf benzaldehydmonosulfosaures Natrium (2 Thle.) gewonnen, bildet schöne, schwach gelbe, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Prismen. Das *Dinatriumsalz der Benzylidensulfosäure-Naphtionsäure*, C_6H_4 =(–SO_3Na, –CH=N$C_{10}H_6SO_3Na$), wurde durch Einwirkung von naphtionsaurem Natrium auf benzaldehydsulfosaures Natrium in kleinen, weifsen, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslichen Nadeln erhalten. Das *Natriumsalz* des *Dibenzylidensulfosäure-p-Phenylendiamins*, $C_6H_4(N=CH(C_6H_4SO_3Na)_2$, durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf benzaldehydmonosulfosaures Natrium dargestellt, bildet gelbgefärbte, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Das *Natriumsalz des Benzylidensulfosäure-m,p-Toluylendiamins*, $SO_3NaC_6H_4CH$=(–NH–, –NH–)=$C_6H_3CH_3$, entsteht bei der Einwirkung von o-Toluylendiaminchlorhydrat auf benzaldehydmonosulfosaures Natrium, und zwar als ein krystallinisches, fleischfarbenes, in Wasser und verdünntem Alkohol schwer, in absolutem Alkohol nicht, in verdünnter Salzsäure leicht lösliches Pulver. Die Nitrirung der Benzaldehydmonosulfosäure gelang auf keine Weise, es bildete sich stets durch Oxydation Sulfobenzoësäure. — Die Darstellung von *Benzildisulfosäure*, $HSO_3C_6H_4CO–COC_6H_4SO_3H$, geschah auf folgende Weise: 30 Thle. benzaldehydsulfosaures Baryum wurden in 150 Thln. Alkohol von 50 bis 55 Proc. gelöst, dazu 5 Thle. Cyankalium von 96 bis 98 Proc. gefügt und dieses Gemisch vier Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit 85 procentigem Alkohol ausgekocht, um

das Cyankalium zu entfernen. Die so erhaltene *Benzoïndisulfosäure* wurde durch Oxydation mit starker Salpetersäure in die *Benzildisulfosäure* übergeführt. Deren *Baryumsalz*, $SO_3C_6H_4CO-COC_6H_4SO_3Ba$, ist ein farbloses, krystallinisches, in Wasser äufserst leicht, in Alkohol schwer lösliches Pulver. Während benzaldehydsulfosaures Baryum sich mit Phenylhydrazin zu einem farblosen, in Wasser schwer löslichen Condensationsproduct verbindet, bildet die Benzildisulfosäure mit Phenylhydrazin einen gelben, in Wasser äufserst leicht löslichen *Farbstoff*, der Wolle sehr intensiv orangegelb färbt und gegen Alkalien und Säuren beständig ist. Dieser Farbstoff dürfte dem Tartrazin [1]) analog sein. — *Di-α-naphtolbenzylidensulfosaures Baryum*, $[SO_3C_6H_4CH=(-C_{10}H_6OH, -C_{10}H_6OH)]_2Ba$, wurde erhalten durch Erhitzen einer Lösung von 10 Thln. des Baryumsalzes der Sulfosäure und 11 Thln. α-Naphtol in 60 bis 70 Thln. Eisessig mit 8 bis 9 Thln. einer 25 procentigen Salzsäure. Es wurde vom ausgeschiedenen Chlorbaryum abfiltrirt, das unveränderte α-Naphtol mit Aether ausgeschüttelt, die Essigsäure mit Wasserdampf abgetrieben, der noch vorhandene Baryt mit Schwefelsäure gefällt, und mit kohlensaurem Baryt das Baryumsalz dargestellt, welches in Wasser und Alkalien sehr leicht, in verdünntem Alkohol schwer, in absolutem Alkohol gar nicht löslich ist. Es bildet mit Diazokörpern Farbstoffe, z. B. mit Diazobenzolsulfosäure einen gelbrothen, mit diazotirter Benzidinsulfosäure einen braunrothen, jedoch nur schwach färbenden, mit diazotirter α-Naphtylaminsulfosäure einen sehr kräftig färbenden dunkelrothen Farbstoff. *Sulfozimmtsäure*, $SO_3HC_6H_4CH=CHCOOH$, wurde nach dem von Tiemann und Herzfeld [2]) modificirten Perkin'schen Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure aus Benzaldehyd erhalten. 6 Thle. Baryumsalz der Sulfosäure wurden mit 3 Thln. entwässertem Natriumacetat gemengt, mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure übersättigt und die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Filtriren wurde die

---

[1]) JB. f. 1887, 1369 ff. — [2]) Daselbst, S. 615.

Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, und aus der alkoholischen Lösung der freien Säure das in weifsen Krystallwarzen krystallisirende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche *Baryumsalz*, $SO_3C_6H_4CH{=}CHCOOBa$, gewonnen. Die Benzaldehydsulfosäure wie den Benzaldehyd selbst mit Luft zu oxydiren gelingt nicht. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht m-Sulfobenzoësäure, welche durch Ueberführung in *Sulfaminbenzoësäureamid*, $C_6H_4{=}(-SO_2NH_2, -CONH_2)$, identificirt wurde. Dasselbe krystallisirt in schönen, glasglänzenden, bei 100° ihr Krystallwasser verlierenden, bei 169 bis 170° schmelzenden Prismen, welche in der Kälte in Wasser und Alkohol schwer, in der Wärme leicht löslich sind, durch welche Eigenschaften es sich als mit dem von Limpricht und v. Uslar[1]) dargestellten m-Sulfobenzamid identisch erwies. Die vorliegende Sulfobenzoësäure und dem entsprechend auch die Benzaldehydsulfosäure sind demnach m-Verbindungen.

J. Ville[2]) stellte *Sulfanilcarbaminsäure* dar durch Zusammenschmelzen von Sulfanilsäure (2 Mol.) mit Harnstoff (3 Mol.). Die beiden Körper wirken auf einander ein nach der Gleichung: $NH_2C_6H_4SO_3H + CON_2H_4 = NH_3 + NH_2CO_2NHC_6H_4SO_3H$, unter Bildung von *Sulfanilcarbaminsäure*, $C_6H_4{=}(-SO_3H, -NHCONH_2)$. Diese Säure krystallisirt in mikroskopischen, federartig geformten Blättchen, ist sehr leicht in Wasser, leicht löslich ferner in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Sie besitzt sehr stark saure Reaction, zersetzt Carbonate, und giebt mit Basen krystallisirte Salze. Die concentrirte wässerige Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit gelb, während Sulfanilsäure durch dasselbe tief orangeroth gefärbt wird. Jod färbt die concentrirte wässerige kochende Lösung der Säure tief roth, welche Reaction Sulfanilsäure nicht giebt. Mit Barytwasser im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt, zersetzt sich die Säure in Ammoniak, Kohlensäure und Sulfanilsäure nach der Gleichung $C_6H_4{=}(-SO_3H, -NHCONH_2) + H_2O = NH_3$

[1]) JB. f. 1857, 335 f. — [2]) Compt. rend. 112, 868; Bull. soc. chim. [3] 6, 6.

$+ CO_2 + NH_2C_6H_4SO_3H$. Das *Baryumsalz*, $(NH_2CONHC_6H_4SO_3)_2=Ba . H_2O$, ist ein weifses, in Wasser lösliches, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol unlösliches Pulver. Läfst man die wässerige Lösung dieses 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Baryumsalzes an der Luft langsam verdunsten, so wird ein Baryumsalz mit 3 Mol. Krystallwasser, $(NH_2CONHC_6H_4SO_3)_2Ba . 3 H_2O$, erhalten, welches in klinorhombischen Prismen krystallisirt.

E. Baumann[1]) stellte theoretische Betrachtungen über die *Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester* im Hinblick auf die von Stuffer[2]) und Otto[3]) diesbezüglich angestellten Untersuchungen an. Er kam darin zu dem Schlufs, dafs nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen eine Unterscheidung von Sulfonen und Sulfinsäureestern nicht möglich ist, und dafs im Gegensatz zu den von Otto entwickelten Ansichten nur eine Art von Sulfinsäuren, welchen die Constitution $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!S\!\lessgtr\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ zukommt, thatsächlich existirt. Das ungleiche Verhalten der Sulfone bei der Verseifung ist, wie Stuffer gezeigt, lediglich durch die Stellung der Sulfongruppen im Moleküle der organischen Verbindungen bedingt. Nur danach ist es verständlich, weshalb bei den Sulfonen alle Abstufungen von der leichtesten Verseifbarkeit bis zur gröfsten Beständigkeit vorkommen.

R. Otto[4]) veröffentlichte eine vorläufige Mittheilung, dafs Er im Verein mit Schaffair die *Darstellung ungesättigter Sulfone* unternommen. Durch Einwirkung von benzol- resp. toluolsulfinsaurem Natrium auf Chlorallyl haben Sie das *Phenylallylsulfon* und das *Tolylallylsulfon* dargestellt; das erstere ist ein dickes Oel, das letztere krystallisirt aus Methylalkohol in prismatischen oder tafelförmigen, dem monosymmetrischen Krystallsystem angehörigen, bei 52 bis 53° schmelzenden Formen. Beide Verbindungen nehmen leicht Brom auf und gehen dabei in Verbindungen über, die höchst wahrscheinlich als Dibromproducte des in der Methylgruppe phenylsulfonirten resp. p-tolylsulfonirten

---

[1]) Ber. 1891, 2272. — [2]) JB. f. 1890, 1967 ff. — [3]) Siehe diesen JB., S. 2040. — [4]) Ber. 1891, 1510.

Propans angesehen werden können, der Formel $CH_2BrCHBrCH_2SO_2R$ entsprechend, worin R die Gruppe C_6H_5 resp. C_7H_7 bedeutet.

W. Autenrieth[1]) berichtete über einige *Sulfonderivate und deren Spaltung durch Alkalien.* Er constatirte durch Wiederholung des schon von Stuffer[2]) angestellten Versuches, dafs bei der Einwirkung von Alkali auf *Aethylsulfonsulfonal* alle drei Sulfongruppen als Sulfinsäure abgespalten werden. *Aethylsulfonphenylsulfonal*, $CH_2(SO_2C_2H_5)C(CO_2C_6H_5)_2CH_3$, durch Oxydation des Phenylmercaptols des Thioäthylacetons mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Aether in kleinen, glänzenden, bei 138 bis 139° schmelzenden, in Wasser fast unlöslichen, in kaltem Alkohol oder Aether schwer löslichen Nadeln. Auch hier werden bei der Einwirkung von Alkali alle drei Sulfongruppen ausschliefslich als Sulfinsäure abgespalten. — *α, β - Diphenylsulfon - β - Thiophenylpropan*, $CH_2(SO_2C_6H_5)C(-SO_2C_6H_5, -SC_6H_5)-CH_3$, entsteht durch Oxydation des Phenylmercaptols des Thiophenylacetons mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in Benzollösung. — Das *Phenylmercaptol des Thiophenylacetons*, $CH_2(SC_6H_5)C(SC_6H_5)_2CH_3$, wird am besten erhalten durch Einleiten eines Stromes von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch von 1 Mol. Thiophenylaceton und 2 Mol. Phenylmercaptan unter guter Eiskühlung. — Das *α, β - Diphenylsulfon - β - thiophenylpropan* krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 156 bis 157° schmelzenden, in Aether und Alkohol schwer löslichen Nadeln. Als Spaltungsproducte desselben durch Kalilauge wurden Methylphenylsulfon, Phenylmercaptan und Benzolsulfinsäure nachgewiesen. Die Oxydation des α, β-Diphenylsulfon-β-thiophenylpropans zu dem zugehörigen *Trisulfon*, $CH_2(SO_2C_6H_5)C(SO_2C_6H_5)_2CH_3$, gelang weder mittelst Kaliumpermanganat noch durch Salpetersäure. Obige Versuche zeigen, dafs durch Eintritt von $-SO_2C_2H_5$, $-SO_2C_6H_5$ in das gegen verseifende Agentien so beständige Molekül der Sulfone von der Form $\frac{R}{R}\!>\!C\!<\!\frac{SO_2R}{SO_2R}$ die Bindung der SO_2R-Gruppen in

---

[1]) Ber. 1891, 1512. — [2]) JB. f. 1890, 1969.

der Art beeinflufst wird, dafs alle Sulfongruppen durch Kalilauge leicht und ausschliefslich als Sulfinsäure abgespalten werden. Sie bestätigen zugleich den Stuffer'schen (l. c.) Satz, dafs die Verseifbarkeit der Sulfone von dem Vorhandensein bestimmter anderer Atomcomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird. — *Disulfonsulfide* von der Form $CH_2(SO_2R)C{=}(-SO_2R, -SR)CH_3$ verhalten sich gegen Kalilauge wie Alkylendisulfone mit benachbarten Sulfongruppen. Das obige Diphenylsulfonthiophenylpropan spaltet mit Kalilauge nur eine Sulfongruppe als Sulfinsäure ab.

R. Otto[1]) wies nach, dafs das von Stuffer[2]) bezüglich der *Verseifbarkeit der Disulfone* aufgestellte Gesetz (nach welchem alle diejenigen dieser Kategorie angehörenden Verbindungen, in denen die beiden Sulfongruppen, wie im Aethylendiphenylsulfon, an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, die eine ihrer Sulfongruppen bei Einwirkung von Alkalien als sulfinsaures Alkali abspalten, nicht aber im Falle die Sulfongruppen wie im Trimethylendiphenylsulfon an nicht benachbarten Kohlenstoffatomen lagern) unhaltbar ist. Nach Seinen Versuchen wird *Trimethylendiphenylsulfon*, welches aus Trimethylenbromid und benzolsulfinsaurem Salz in kleinen, würfelförmigen, bei 127 bis 128° schmelzenden Krystallen erhalten wurde, durch Kochen mit wässeriger Kalilauge resp. alkoholischem Kali unter gewöhnlichem Druck zwar nicht angegriffen, wohl aber beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr in benzolsulfinsaures Salz und eine in sechsseitigen Tafeln krystallisirende, bei 85° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Chloroform lösliche Verbindung gespalten, welche sich durch die Analyse als *Diphenylsulfonpropyläther*, $(C_3H_6SO_2C_6H_5)_2O$, erwies. Den Verlauf der Reaction anlangend, darf man wohl annehmen, dafs zunächst aus dem Sulfon unter Abspaltung von $SO_2C_6H_5$ als sulfinsaures Salz sich s-Phenylsulfonpropylalkohol bildet, welcher weiter in die Aetherverbindung oder ein Polymeres verwandelt wird. Ebenso liefs sich das *Trimethylenditolylsulfon*, welches aus Trimethylenbromid und p-toluolsulfinsaurem Natrium

---

1) Ber. 1891, 1832. — 2) JB. f. 1890, 1967 ff.

in glänzenden, bei 124 bis 125° schmelzenden Blättchen krystallisirend erhalten wurde, durch Erhitzen im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Kali auf 115 bis 120° in toluolsulfinsaures Kalium und *Ditolylsulfonpropyläther*, $(C_3H_6SO_2C_7H_7)_2O$, spalten. Dieser letztere Körper krystallisirt in kleinen, bei 79 bis 80° schmelzenden Blättchen. — Im Verein mit Schaffair stellte Derselbe *Vinyltriphenylsulfon* dar. Benzolsulfinsaures Natrium und Monochloräthylenchlorid wirken zwar nicht unter Bildung eines Trisulfons, sondern unter Entstehung von Aethylendiphenylsulfon und Sulfonsäuresalz auf einander ein. Dagegen läfst sich das *Vinyltriphenylsulfon*, $C_6H_5SO_2CH_2-CH(SO_2C_6H_5)_2$, aus dem Producte der Einwirkung von Natriumthiophenol auf Chloräthylenchlorid durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat darstellen. Das Sulfon krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 85 bis 86° schmelzenden Krystallen; es spaltet schon bei der Behandlung mit wässeriger Normalalkalilauge leicht sämmtliche Sulfongruppen in Form von benzolsulfinsäurem Salz ab; daneben bildet sich nach den Gleichungen $C_6H_5SO_2CH_2-CH(SO_2C_6H_5)_2 + 3KOH = 3C_6H_5SO_2K + (CH_2OH)CH(OH)_2$ und $(CH_2OH)CH(OH)_2 = CH_2OHCHO + H_2O$ wahrscheinlich Glycolaldehyd.

A. Ekbom[1]) berichtete über die Darstellung von *m-Dinitrodiphenyldisulfin*. Er erhielt dasselbe durch 2½ stündiges Erhitzen von m-Nitrobenzolsulfosäurechlorid mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,5) auf dem Wasserbade und Fällen des Productes mit Wasser. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und aus demselben umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde das *m-Dinitrodiphenyldisulfin*, $C_6H_4(NO_2)SO-SO(NO_2)C_6H_4$, in Nadeln krystallisirend erhalten, welche bei 124° schmelzen und in Eisessig, sowie warmem Alkohol leicht, in kaltem dagegen und Ligroin schwer löslich sind. Das Molekulargewicht des m-Dinitrodiphenyldisulfins wurde zu 299,3 bestimmt. Durch Jodwasserstoffsäure und ebenso durch schweflige Säure wird dieses nitrirte Disulfin zu *m-Dinitrodiphenyldisulfid* reducirt, welches in rhombischen, bei 84° schmelzenden Tafeln krystallisirt.

---

1) Ber. 1891, 335.

Die Bildung des m-Dinitrodiphenyldisulfins und seine Reduction zu Dinitrodiphenyldisulfid lassen sich durch die Gleichungen: I. $2\,C_6H_4(NO_2)SO_2Cl + 6\,HJ = C_6H_4(NO_2)SO{-}SO(NO_2)C_6H_4 + 2\,HCl + 2\,H_2O + 3\,J_2$; II. $C_6H_4(NO_2)SO{-}SO(NO_2)C_6H_4 + 4\,HJ = C_6H_4(NO_2)S{-}S(NO_2)C_6H_4 + 2\,H_2O + 2\,J_2$ ausdrücken.

A. Michaelis und E. Godchaux[1]) stellten *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid* und Derivate dar. Das *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl.6\,H_2O$, wurde auf folgende Weise erhalten: 10 g Quecksilberdimethylanilin wurden in 200 bis 250 ccm Benzol gelöst und zu der lauwarmen Lösung allmählich und unter stetem Umschütteln 1,5 bis 2 g Thionylchlorid, in 30 ccm Benzol gelöst, hinzugesetzt. Der sich hierbei abscheidende Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und bis zu seiner Lösung mit mäfsig concentrirter Salzsäure gekocht. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kalte Lösung konnte dann das Quecksilber entfernt, das Filtrat mit Natronlauge gefällt und das so erhaltene Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid, durch Kochen mit Wasser von anhaftendem Dimethylanilin befreit, aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Verbindung krystallisirt in farblosen, flimmernden Nadeln, sie schmilzt im Krystallwasser bei 98°, wird wieder fest bei 120° und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 150°. Sie ist sehr leicht in Alkohol und Chloroform, schwer dagegen löslich in Aether und Ligroin, leicht ferner in heifsem, ziemlich schwer löslich, aber nicht unlöslich in kaltem Wasser. Sie ist durch ihre drei methylirten Amidogruppen eine Base, löst sich daher leicht in Säuren und fällt auf Zusatz von Alkali wieder aus. Durch Einwirkung reducirender Substanzen wird sie in Thiodimethylanilin und Dimethylanilin übergeführt. Ihr *Platinchloriddoppelsalz*, $\{[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl\}_2.PtCl_4$, fällt als flockiger, gelbbrauner Niederschlag aus der wässerigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid aus. Es schmilzt unter Aufblähen und Verkohlen bei etwa 190°. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl.HgCl_2$, bildet einen weifsen, bei 220° schmelzenden Niederschlag. Auf Zusatz von Ferrocyankalium

[1]) Ber. 1891, 757.

zu dem Sulfinchlorid entsteht ebenfalls ein weifser Niederschlag. Das *Pikrat*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in prächtigen, quadratischen, bei 135° schmelzenden, in kaltem schwer, in heifsem Alkohol jedoch leicht löslichen Blättchen. *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinhydroxyd*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SOH.7H_2O$, wurde durch Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd in feinen, gelben, bei 80 bis 90° im Krystallwasser, bei 200° im wasserfreien Zustande schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten. Es reagirt stark alkalisch, zieht aber keine Kohlensäure an der Luft an. Durch Zusatz von Brom- und Jodwasserstoff erhält man daraus leicht das Sulfinbromid und -jodid. *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinbromid*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SBr$, bildet kleine, weifse, gut ausgebildete, kein Krystallwasser enthaltende, bei 240° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht lösliche, in Aether unlösliche Kryställchen. *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinjodid*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SJ$, wird in kleinen, glänzenden, wasserfreien, bei 242° schmelzenden, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heifsem jedoch und Chloroform leicht löslichen, in Aether unlöslichen Kryställchen erhalten. — In den vorstehend beschriebenen Verbindungen mufs der Schwefel unzweifelhaft als vierwerthig angenommen werden. Da sich dieselben aber in glatter Reaction aus dem Thionylchlorid gewinnen lassen, so enthält auch dieses vierwerthigen Schwefel und ist somit ganz analog dem Carbonylchlorid constituirt. Das Thionyl, SO, hat also am Schwefel zwei freie Valenzen, und ist in den Thionylaminen, die den Isocyansäureestern entsprechen, durch den Schwefel am Stickstoff doppelt gebunden. Wollte man in den *Thionylaminen* den Schwefel als zweiwerthig annehmen, so würde man für den dreiwerthigen Stickstoff der Nitroverbindungen in den Thionylaminen eine der Nitrogruppe $-N\langle{}^{O}_{O}$ entsprechende Sulfonitrogruppe $-N\langle{}^{S}_{O}$ annehmen müssen, womit das Verhalten der Thionylamine wenig übereinstimmt. Schliefslich bemerkten die Obigen, dafs das aus einem Gemisch von 1 Thl. Aether und 3 Thln. Ligroin in schwach gelbgefärbten, prachtvollen, dicken Krystallen an-

schiefsende *Thionylbenzol*, $SO(C_6H_5)_2$, gegen Phenylhydrazin indifferent ist, sich also völlig verschieden vom Benzophenon verhält. Durch Phosphorpentachlorid wird es in bei 305 bis 315° siedendes *Monochlorthiobenzol*, $S{=}(-C_6H_5, -C_6H_4Cl)$, übergeführt.

R. Otto und J. Troeger[1]) untersuchten *Jodide aromatischer Sulfosäuren*. Sie erhielten das *Jodid der p-Toluolsulfosäure*, $C_7H_7SO_2J$, durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf eine wässerige Lösung von toluolsulfinsaurem Natrium. Das *p-Toluolsulfonjodid* stellt ein schön schwefelgelb gefärbtes Pulver vor, welches unter dem Mikroskop undeutlich eckig krystallinisch erscheint, und sich beim längeren Liegen unter Jodabspaltung zersetzt. Beim Erhitzen bräunt sich das Jodid wenig oberhalb 80° und schmilzt bei etwa 84 bis 85° zu einer Flüssigkeit, die gleich oberhalb dieser Temperatur Jod abzuspalten beginnt. Es löst sich leicht in Petroleumäther, Benzin, Aether, Schwefelkohlenstoff. Die anfangs farblosen Lösungen färben sich aber bald kirschroth resp. braun oder violett in Folge der Abspaltung von Jod und scheiden allmählich dunkle, harzige Zersetzungsproducte aus. Durch Erhitzen mit Wasser wird das Toluolsulfonjodid in Toluolsulfosäure und *p-Toluoldisulfoxyd*, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7SO_2\end{matrix}\right\}S$, übergeführt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in bei 78° schmelzenden Nadeln; durch diesen wird das p-Toluolsulfonjodid in bei 33° schmelzenden Toluolsulfosäureäthyläther, Toluolsulfosäure und Disulfoxyd umgewandelt. Wässeriges Ammoniak führt das genannte Jodid in bei 137° schmelzendes p-Toluolsulfosäureamid über; bei der Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Kali auf dasselbe wird es jedoch in p-toluolsulfinsaures Kali neben Jodkalium und jodsaurem Kalium gespalten. Sogenanntes molekulares Silber wirkt auf p-Toluolsulfojodid unter Bildung von Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfosäure ein. Diese Versuche zeigen, dafs es nicht möglich ist, ausgehend von dem Toluolsulfonjodid, zu einem Disulfon von der Formel $\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\|\\C_7H_7SO_2\end{matrix}$ zu gelangen, und ist es hier-

[1]) Ber. 1891, 478.

nach wohl sehr unwahrscheinlich, dafs Disulfone, in welchen die beiden Gruppen SO_2 in Bindung mittelst der Valenzen der Schwefelatome stehen, existenzfähig sind. — Das *Jodid der Benzolsulfosäure*, $C_6H_5SO_2J$, wurde durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Jod auf eine wässerige Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium als gelbes Pulver erhalten, welches unter dem Mikroskop aus fraglich krystallinischen, rundlichen Gebilden bestehend erscheint. Es löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie das p-Toluolsulfosäurejodid, schmilzt jedoch zwischen 42 und 45° unter Zersetzung. Durch Wasser wird es in Benzolsulfosäure und bei 45° schmelzendes Benzoldisulfoxyd, $C_6H_5SO_2{-}SC_6H_5$, zersetzt; durch Alkohol in Benzolsulfosäureäthyläther, durch Ammoniak in bei 148° schmelzendes Benzolsulfonamid übergeführt; durch Kalilauge in benzolsulfinsaures Kali umgewandelt unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium und jodsaurem Kali. — Versuche zur Darstellung von *Aethylsulfosäurejodid* führten nicht zum Ziel.

R. Otto und J. Troeger[1]) berichteten über die *Einwirkung von Zinkäthyl auf die Jodide aromatischer Sulfosäuren. p-Toluolsulfonjodid* geht bei der Einwirkung von Zinkäthyl in p-Toluolsulfinsäure über unter gleichzeitiger Bildung von Jodäthyl. Ebenso wirkt Zinkäthyl auf *Benzolsulfonjodid* unter Bildung von Benzolsulfinsäure und Jodäthyl ein.

R. de Roode[2]) beschrieb einige *Benzoësulfinid-Derivate* unter Hinweis auf die durch die Veränderungen in ihrer Zusammensetzung hervorgerufenen Aenderungen in ihrem Geschmack. Als Ausgangsmaterial diente Ihm *p-Diazotoluol-o-sulfosäure*, $C_6H_3\equiv(-CH_{3[1]}, -SO_2\overline{O_{[2]}, -N}_{2[4]})$, welche durch Einwirkung von Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure in die entsprechenden halogensubstituirten Säuren übergeführt wurde. *p-Fluortoluol-o-sulfosaures Baryum*, $[C_6H_3(CH_3)FlSO_3]_2Ba.H_2O$, wurde in kleinen, glänzenden Schuppen krystallisirt erhalten. *p-Fluortoluol-o-sulfosaures Kalium*, $C_6H_3CH_3FlSO_3K.2H_2O$, krystallisirt aus concentrirter, wässeriger Lösung in grofsen, glänzenden

[1]) Ber. 1891, 488. — [2]) Am. Chem. J. 13, 217.

Schuppen. *p-Fluortoluolsulfonamid*, $C_6H_3CH_3FlSO_2NH_2$, durch Umwandlung des Kaliumsalzes in das Sulfonchlorid und Zersetzen desselben mit Ammoniak dargestellt, bildet grofse, durchsichtige, anscheinend orthorhombische, von Domenflächen begrenzte Prismen. Es ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwer dagegen in kaltem Wasser und schmilzt bei 155°. Aus heifser, wässeriger Lösung krystallisirt es in langen, weifsen Nadeln. *p-Fluortoluolsulfosäuresulfinid*, durch Oxydation des Sulfonamids mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung dargestellt, wurde in langen, weifsen Nadeln oder kleinen, durchsichtigen Rhomben krystallisirt erhalten, welche bei 200 bis 202° schmelzen. Sein Geschmack ist fast rein süfs, nach einiger Zeit erst macht sich ein schwach bitterer Nachgeschmack bemerkbar. Es ist ebenso süfs wie Benzoësulfinid. Das *Calciumsalz des Sulfinides* wurde in radial gruppirten weifsen Nadeln krystallisirt erhalten. — *p-Monochlortoluol-o-sulfosaures Baryum*, $[C_6H_3(CH_3)ClSO_3]_2Ba.H_2O$, konnte nur in warzenähnlichen, amorphen, körnigen Aggregaten gewonnen werden. Es ist etwas löslicher in heifsem wie in kaltem Wasser. *p-Monochlortoluol-o-sulfosaures Kalium*, $C_6H_3(CH_3)ClSO_3K$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in hellgelben Nadeln. *p-Monochlortoluol-o-sulfonamid*, $C_6H_3(CH_3)ClSO_2NH_2$, dem Fluorsulfonamid analog dargestellt, bildet lange, weifse, bei 145° schmelzende Nadeln. Es ist früher schon von Hefften[1]) bereitet. *p-Monochlortoluolsulfosäuresulfinid* wurde in feinen, perlmutterglänzenden, bei 218° schmelzenden Schüppchen erhalten, welche sowohl einen süfsen, wie auch einen bitteren Geschmack besitzen, wovon der bittere aber der intensivere zu sein scheint. Das *Calciumsalz des Chlorsulfinids* bildet weifse Nadeln. Durch Behandeln des Chlorsulfinids mit verdünnter Salzsäure geht dasselbe analog dem Benzoësulfinid in *saures p-monochlor-o-sulfobenzoësaures Ammonium*, $C_6H_3\equiv(-COOH, -SO_2ONH_4, -Cl)$, über, welches in, dem sauren sulfobenzoësauren Ammonium analogen Krystallen erhalten wird. — *p-Monobromtoluol-o-sulfosaures Kalium*, $C_6H_3(CH_3)BrSO_3K.H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in feinen, glänzenden Schuppen. *p-Monobromtoluol-*

[1]) JB. f. 1883, 1248.

o-sulfonamid, $C_6H_3(CH_3)BrSO_2NH_2$, ist schon von Jenssen[1]), sowie Hübner und Post[2]) dargestellt. *p-Monobromtoluol-o-sulfosäure-sulfinid* wurde bereits von Remsen und Bayley[3]) erhalten. Es besitzt süßen und bitteren Geschmack, aber in geringerem Grade wie das Chlorsulfinid. Das *Calciumsalz dieses Sulfinids* bildet radial gruppirte weiße Nadeln. — *p-Monojodtoluol-o-sulfosaures Kalium*, $C_6H_3(CH_3)JSO_3K.H_2O$, bildet durchsichtige, schleifsteinähnliche Krystalle. *p-Monojodtoluol-o-sulfonamid*, $C_6H_3(CH_3)JSO_2NH_2$, krystallisirt in feinen, weißen, bei 185 bis 187° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslichen Nadeln. *p-Monojod-toluol-o-sulfosäuresulfinid* wird aus heißer, wässeriger Lösung in feinen, weißen, bei 230 bis 232° schmelzenden Nadeln erhalten, welche anscheinend nur etwas bitter schmecken. Ein süßer Geschmack war nicht bemerkbar. Das *Calciumsalz des Sulfinids* bildet radial gruppirte, weiße Nadeln.

A. Claus und Fr. Immel[4]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Sulfonirung von o-Toluidin*, worin Sie die hierbei entstehenden *o-Toluidin-p-sulfosäure* und *o-Toluidin-m-sulfosäure* nebst Derivaten näher beschrieben. Bei der Sulfonirung von o-Toluidin entsteht stets vorwiegend o-Toluidin-p-sulfosäure. *o-Monobrom-o-toluidin-p-sulfosäure*, $C_6H_2CH_3Br(NH_2)SO_3H$, wird durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung auf o-Toluidin-p-sulfosäure in wässeriger Lösung in kleinen, glänzenden, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln erhalten. Ihr *Baryumsalz*, $(CH_{3[2]}C_6H_2Br_{[6]}NH_{2[1]}SO_{3[4]})_2Ba.3H_2O$, krystallisirt in prachtvollen, glänzenden, in Wasser ziemlich schwer löslichen, langen, farblosen Nadeln. Bei weiterer Einwirkung von Brom auf die gebromte Säure wird das in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 50° schmelzende *o,p-Dibrom-o-toluidin* erhalten, dessen Schmelzpunkt Nevile und Winther[5]) bei 45 bis 46° gefunden hatten. Das *Platindoppelsalz des o,p-Dibrom-o-toluidins*, $\{(C_6H_2CH_3Br_2NH_2.HCl)_2.PtCl_4\}_2.3H_2O$, bildet gelbe, glänzende, in Alkohol und heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer

---

[1]) JB. f. 1886, 1555. — [2]) JB. f. 1874, 688. — [3]) JB. f. 1878, 655. — [4]) Ann. Chem. **265**, 67. — [5]) JB. f. 1880, 484 f. (Dibrom-o-toluidin).

lösliche, bei circa 220° sich zersetzende Nädelchen. Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120 bis 130° wird die o-Brom-o-toluidin-p-sulfosäure entsulfonirt und in das bei 56° schmelzende Nadeln bildende *o-Monobrom-o-toluidin* übergeführt. Mittelst Ersatz der Amidgruppe durch Hydroxyl wird die o-Toluidin-p-sulfosäure in die von Claus und Jackson[1]) beschriebene o-Kresol-p-sulfosäure und diese beim Behandeln mit Brom in das in langen, farblosen, bei 57° schmelzenden Nadeln krystallisirende *o,p-Dibrom-o-kresol* übergeführt. Die *o-Toluidin-m-sulfosäure* wird dargestellt durch Mischen von 1 Thl. krystallisirtem schwefelsaurem o-Toluidin mit 2 Thln. unter 0° abgekühlter Schwefelsäure von 50 Proc. Anhydridgehalt. Man erhält das Ganze bei dieser Temperatur unter Umschütteln so lange, bis sich Alles zu einer braunen, dickflüssigen Masse vereinigt hat. Dann wird unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung die Masse in Eiswasser eingetragen und mit Baryt neutralisirt. Die freie *o-Toluidin-a,m-sulfosäure*, $C_6H_3[CH_{3[2]}, NH_{2[1]}, SO_3H_{[5]}] . H_2O$, durch Zersetzen des Baryumsalzes dargestellt, krystallisirt in farblosen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslichen, durchsichtigen Nadeln oder langen, gestreiften Säulen und ist identisch mit der von Weckwarth[2]), sowie von Hayduck[3]) dargestellten o-Amido-p-sulfotoluolsäure. Deren *Natriumsalz*, $C_6H_3CH_3(NH_2)SO_3Na . 3H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, schwach rosa gefärbten, in Wasser und Alkohol aufserordentlich leicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz* derselben, $\{[C_6H_3CH_3(NH_2)SO_3]_2Ba\}_2 . 5H_2O$, wird in schön ausgebildeten, grofsen, in Wasser leicht löslichen Tafeln erhalten, welche nach Messungen von Beckenkamp dem rhombischen System angehören und hauptsächlich von der Basis begrenzt werden, an deren Rande das Brachydoma und das Klinodoma auftreten. An der Basis treten die beiden Axenbilder aus. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3CH_3(NH_2)SO_3]_2Ca . 6H_2O$, bildet sternförmig gruppirte, atlasglänzende, kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen. Das *Kobaltsalz* krystallisirt in rosarothen, grofsen, glänzenden, durch-

[1]) JB. f. 1888, 1471. — [2]) JB. f. 1874, 690. — [3]) Daselbst, S. 701.

sichtigen, prismatischen Krystallen; das *Nickelsalz* in schönen, grünen, durchsichtigen, meist perlenkettenartig an einander gereihten Prismen. Bei der Einwirkung von Brom auf die o-Toluidin-o,m-sulfosäure entsteht stets die schon von Hayduck[1]) dargestellte *o,p-Dibrom-o-toluidin-a,m-sulfosäure*, $C_6H(CH_3,Br_2,NH_2,SO_3H).H_2O$. Dieselbe krystallisirt in schönen, langen, farblosen, seideglänzenden, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $\{[C_6HCH_3Br_2(NH_2)SO_3]_2Ba\}_2 . 17H_2O$, bildet in heifsem Wasser leicht lösliche, farblose, kleine, glänzende, meist zu Aggregaten vereinigte Blättchen. Mittelst Ersatz der Amidogruppe durch Brom geht die Dibromtoluidinsulfosäure in die ebenfalls schon von Hayduck[2]) dargestellte *o-di-m-Tribromtoluol-p-sulfosäure*, $C_6HCH_3Br_3SO_3H$, über, welche kleine, farblose, kurze, in heifsem Wasser leicht lösliche Prismen bildet, und durch überhitzten Wasserdampf in das bei 53° schmelzende, in langen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln krystallisirende *o-di-m-Tribromtoluol*, $C_6H_2CH_3Br_3$, übergeführt wird. — Analog dem o-Toluidin entsteht auch bei der Sulfonirung des p-Toluidins in der Kälte vorwiegend *p-Toluidin-m-sulfosäure*, $C_6H_3CH_{3[4]}NH_{2[1]}SO_3H_{[3]} . H_2O$, welche in Alkohol unlösliche, grofse Rhomboëder bildet, die beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung eine rothe Färbung geben und ammoniakalische Silberlösung reduciren. Beim Kochen mit überschüssigem Brom geht diese p-Toluidin-m-sulfosäure in das bei 83° schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende *Di-o,m-Tribrom-p-toluidin* über. Die neben der p-Toluidin-m-sulfosäure entstehende *p-Toluidin-o-sulfosäure*, $(C_6H_3CH_{3[4]}NH_{2[1]}SO_3H_{[2]})_2 . H_2O$, bildet meist gelb gefärbte, kleine, leicht lösliche Krystallnadeln. Deren *Bleisalz*, $[C_6H_3CH_3(NH_2)SO_3]_2Pb . 2H_2O$, krystallisirt in schönen, farblosen, meist sternförmig gruppirten Nadeln. Beim Behandeln mit Brom liefert diese p-Toluidin-o-sulfosäure das schon von v. Pechmann[3]) beschriebene, in prachtvollen, glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirende, bei 73° schmelzende *Di-o-dibrom-p-toluidin*, $C_6H_2CH_3Br_2NH_2$. — Bei der Sulfonirung von Anilin in der Kälte

[1]) JB. f. 1874, 701 ff. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 694 ff.

wurde nur *Anilin-p-sulfosäure*, und sonst keine Spur einer anderen Sulfosäure gebildet. Auch o-Bromanilin liefert bei der Sulfonirung in der Kälte (wie es oben für o-Toluidin beschrieben) nur *eine* Sulfosäure, und zwar die von Andrews[1]) beschriebene *(2)-Monobromanilin-(5)-sulfosäure.* Die Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kurzen, vierseitigen, farblosen, kein Krystallwasser enthaltenden Prismen. Deren *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, die sich bald bräunlich färben.

Wyatt W. Randall[2]) stellte *o-Sulfo-p-toluylsäure* und Derivate derselben dar. Die früher schon von Fittica[3]) erhaltene Säure wurde von Ihm aus dem Methylsaccharin, dem *p-Toluylsulfinid*, $C_6H_3\equiv(-CO\overline{NH, -S}O_2, -CH_3)$, durch Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Das Sulfinid geht auf diese Weise in das saure Ammoniumsalz der o-Sulfo-p-toluylsäure über. Dieses wurde durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid und dieses durch Zersetzen mit Wasser in die freie Säure übergeführt. Die so erhaltene freie *o-Sulfo-p-toluylsäure*, $[C_6H_3\equiv(-COOH_{[1]}, -SO_3H_{[2]}, -CH_{3[4]})]_2 . 7H_2O$, krystallisirt anscheinend in tetragonalen Prismen, welche von Flächen der Pyramide zweiter Ordnung begrenzt werden. Beim Erhitzen auf 135 bis 140° verliert dieselbe ihr Krystallwasser, die wasserfreie Säure schmilzt bei 158°. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, ebenso leicht ferner in Alkohol und Aether, sie ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen. *o-Sulfo-p-toluylsäurechlorid*, $C_6H_3\equiv(-COCl, -SO_2Cl, -CH_3)$, zeigt in Aether leicht, in Alkohol schwer lösliche, bei 59° schmelzende, wahrscheinlich trikline Krystalle. Die Salze der o-Sulfo-p-toluylsäure sind sämmtlich farblos, die sauren Salze in der Regel weniger löslich als die neutralen. In den sauren Salzen wird der Wasserstoff der Sulfonylgruppe lieber durch Metall ersetzt, als derjenige der Carbonylgruppe. Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_6H_3\equiv(-COOK, -SO_3K, -CH_3) . xH_2O$, ist äußerst leicht löslich in

[1]) JB. f. 1880, 906 f. — [2]) Am. Chem. J. 13, 256. — [3]) JB. f. 1873, 361; f. 1874, 364.

Wasser und wurde deshalb nur in halbkrystallinischen Krusten erhalten. Das *neutrale Ammoniumsalz*, $[C_6H_3\equiv(-COONH_4, -SO_3NH_4, -CH_3)]_2 . 5H_2O$, ebenfalls in Wasser äufserst leicht löslich, konnte gleichfalls nur als krystallinische Kruste erhalten werden. Das *neutrale Baryumsalz*, $C_6H_3\equiv(-COOBa, -SO_3, -CH_3)$, krystallisirt in feinen, weifsen, kein Krystallwasser enthaltenden Nadeln. Das *neutrale Calciumsalz*, $C_6H_3\equiv(-COOCa, -SO_3, CH_3) . H_2O$, bildet farblose, anscheinend monokline, nach den Klinopinakoïdflächen in die Länge gezogene Prismen. Das *neutrale Magnesiumsalz*, $C_6H_3\equiv(-COOMg, -SO_3, -CH_3) . xH_2O$, wurde aus Alkohol als zerfliefsliche, aus feinen, weifsen Krystallen bestehende Masse erhalten. Das *neutrale Silbersalz*, $[C_6H_3(-COOAg, -SO_3Ag, -CH_3)]_2 . 3H_2O$, erscheint in schönen, das Licht stark brechenden, farblosen Rhomboëdern. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6H_3\equiv(-COOH, -SO_3K, -CH_3)$, krystallisirt aus Wasser in orthorhombischen Prismen. Das *saure Ammoniumsalz*, $C_6H_3\equiv(-COOH, -SO_3NH_4, -CH_3)$, erscheint in wahrscheinlich rhomboëdrischen Krystallen. Das saure Baryumsalz, $[C_6H_3\equiv(-COOH, -SO_3-, -CH_3)]_2Ba . 4H_2O$, wird in farblosen, langen, strahlig gruppirten Nadeln erhalten, welche aber an der Luft undurchsichtig werden und zu einem weifsen Pulver zerfallen. Das *saure Calciumsalz*, $[C_6H_3\equiv(-COOH, -SO_3-, -CH_3)]_2Ca . 4H_2O$, bildet dünne, cubische Tafeln. Das *saure Magnesiumsalz*, $[C_6H_3\equiv(-COOH, -SO_3-, -CH_3)]_2Mg . xH_2O$, wird nur in halbkrystallinischen, in Wasser sehr leicht löslichen Krusten gewonnen. Durch Schmelzen mit kaustischem Kali wird die o-Sulfo-p-toluylsäure in die *o-Oxy-p-toluylsäure*, $C_6H_3\equiv(-COOH_{[1]}, -OH_{[2]}, -CH_{3[4]})$, übergeführt, welche bei 174,5° (uncorr.) und bei 177,5 bis 178,5° (corr.) schmilzt, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem dagegen löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung der Säure intensiv violette Färbung. Durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd geht die o-Sulfo-p-toluylsäure in ihr *Anhydrid*, $C_6H_3\equiv(-COO, -SO_2, -CH_3)$, über, welches an der Luft äufserst leicht zerfliefsliche, durchsichtige Rhomboëder bildet. Mit Resorcin

erhitzt liefert das Anhydrid eine prächtig fluorescirende Verbindung. — Das zur Darstellung der o-Sulfo-p-toluylsäure verwendete *Methylsaccharin*, *p-Toluylsulfinid* stellt im vollkommen reinen Zustande lange, dünne, flache, weifse, wahrscheinlich monokline Nadeln vor, welche bei 249 bis 250° schmelzen. Dasselbe besitzt intensiv süfsen Geschmack, und nachdem dieser letztere zunächst verschwunden ist, einen entschieden bitteren Geschmack. Von Salzen des p-Toluylsulfinids wurden das Baryum-, Calcium- und Silbersalz dargestellt. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3\equiv(-CON-, -SO_2, -CH_3)]_2Ba . 5H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, trikline Krystalle. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3\equiv(-CON-, -SO_2, -CH_3)]_2Ca . xH_2O$, wurde in undurchsichtigen, weifsen Nadeln erhalten. Das *Silbersalz*, $[C_6H_3\equiv(-CONAg, -SO_2, CH_3)]_2 . 3H_2O$, erscheint in farblosen, diamantglänzenden, das Licht stark brechenden Krystallen.

R. Otto und J. Tröger[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Thioanhydride von aromatischen Thiosulfosäuren und Polythiosulfosäuren*. Sie erhielten bei der Einwirkung einer wässerigen Lösung von Jod in Jodkalium auf p-toluolthiosulfosaures Kalium eine in Nadeln krystallisirende, bei 109° schmelzende *Tetrathionverbindung* von der Formel $(C_7H_7SO_2)_2S_2$, welche als *Toluolsulfthiosulfosäureanhydrid* anzusehen ist. Daneben entstehen eine bei 133 bis 134° schmelzende *Trithionverbindung* von der Formel $(C_7H_7SO_2)_2S$ und eine bei 180 bis 182° schmelzende *Pentathionverbindung* von der Formel $(C_7H_7SO_2)_2S_3$, welche als *Thioanhydrid der Toluolthiosulfosäure* resp. *Toluoldisulfthiosulfosäureanhydrid* anzusehen sind. Die Tetrathionverbindung spaltet sich beim Erhitzen ihrer Lösung in Eisessig in die Trithion- und Pentathionverbindung. Die *Trithionverbindung* entsteht leicht bei der Einwirkung von Jod auf eine wässerige Lösung äquimolekularer Mengen von toluolsulfinsaurem und toluolthiosulfosaurem Kalium. Durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge äquimolekularer Mengen von toluolsulfinsaurem Natrium und

---

[1]) Ber. 1891, 1125.

Schwefelnatrium wird zunächst Thiosulfonsäuresalz und aus diesem durch weitere Einwirkung von Jod die Reihe der oben beschriebenen Thioanhydride gebildet. Auch Chlor wirkt, dem Jod analog, auf toluolthiosulfosaures Kalium ein unter Bildung von wechselnden Mengen der oben beschriebenen Thioanhydride; daneben aber bildet sich stets, unter Abspaltung von Schwefel, Schwefelsäure, welche neben Toluolsulfosäure auch in namhafter Menge nachgewiesen werden konnte. — Nach Messungen von Brugnatelli gehören die Krystalle des *Thioanhydrids* der *p-Toluolthiosulfosäure*, $(C_7H_7SO_2)_2S$, dem monosymmetrischen System an. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 2,8289:1:3,2212$, der Winkel β beträgt 60° 7′. Beobachtete Formen sind: (001), (100), (011), (111), ($\bar{1}$11); gemessene Winkel: (001):(100) = 60° 7′; (001):(011) = 70° 18′; (001):(111) = 62° 7′. Die aus toluolsulfinsaurem Salz und Schwefelnatrium mittelst Jod erhaltenen Krystalle sind weifse, nach der Basis tafelartige und nach der *b*-Axe langgestreckte Krystalle; die aus Toluolsulfinsäure- und Toluolthiosulfosäuresalz mittelst Jod dargestellten hingegen bilden farblose, durchsichtige, dünne Tafeln nach der Basis. Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene; durch (001) tritt eine optische Axe heraus; die Doppelbrechung ist sehr stark. Die *Pentathionverbindung des Toluols*, $(C_7H_7SO_2)_2S_3$, krystallisirt aus Essigäther in sehr kleinen, lebhaft demantglänzenden, spitzpyramidalen Krystallen, deren Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1:1:2,732$. Die Flächen der Pyramiden sind fast immer gestreift oder auch treppenförmig durch das alternirende Auftreten der oberen und unteren Flächen derselben. Obwohl die Messungen für das tetragonale System sprechen, könnten doch die Krystalle auch rhombisch sein und einer der sogenannten „formes limites“ angehören. — Auch aus benzolthiosulfosaurem Kalium wurden durch Einwirkung von Jod resp. Chlor die entsprechenden Thioanhydride erhalten, nämlich die bei 133 bis 134° schmelzende *Trithionverbindung*, d. h. das *Thioanhydrid der Benzolthiosulfosäure*, $(C_6H_5SO_2)S$, die bei 76 bis 77° schmelzende und blätterige Krystalle bildende *Tetrathionverbindung*, *das Thioanhydrid der Benzolsulfthiosulfosäure*, $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, und die bei 101 bis 102° schmelzende

Pentathionverbindung, das *Thioanhydrid der Benzoldisulfthiosulfosäure*, $(C_6H_5SO_2)_2S_3$. Die Tetrathionverbindung spaltet sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig theilweise in die Trithion- und Pentathionverbindung. Das *Thioanhydrid der Benzolthiosulfosäure*, $(C_6H_5SO_2)_2S$, krystallisirt nach Messungen von Brugnatelli in weifsen, halb durchsichtigen, nach der *b*-Axe langgestreckten Krystallen des monosymmetrischen Systems. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 2{,}8320:1:2{,}8280$, der Winkel β beträgt 67° 6'. Beobachtete Formen sind: (001), (100), (011), (111), $(\bar{1}11)$; gemessene Winkel: (001):(100) = 67° 6'; (001):(011) = 69° 0'; (100):(111) = 63° 20'. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet, die optische Axenebene läuft parallel der Symmetrieebene. Die *Tetrathionverbindung des Benzols*, $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, bildet sehr dünne, glasglänzende, durchsichtige, blätterige Krystalle des monosymmetrischen Systems, deren Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 2{,}2740:1:1{,}7425$, der Winkel β beträgt 61° 30'. Beobachtete Formen sind: (001), (100), (111), gemessene Winkel: (100):(001) = 61° 30'; (001):$(\bar{1}11)$ = 69° 14'; (100):$(\bar{1}11)$ = 80° 42'. Die Ebene der optischen Axen läuft parallel (010); durch (001) tritt eine Axe heraus; die Doppelbrechung ist sehr stark. Die *Pentathionverbindung des Benzols*, $(C_6H_5SO_2)_2S_3$, bildet durchsichtige, glasglänzende Krystalle von pyramidalem Habitus, welche dem tetragonalen System mit trapezoëdrischer Hemiëdrie angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1:1:2{,}404$. Beobachtete Formen sind: (001), (111) und (112). Der Charakter der Hemiëdrie wurde durch die Beobachtung der Circular-Polarisation bestimmt. Alle untersuchten Krystalle waren rechtsdrehend; die Doppelbrechung negativ, $\omega = 1{,}7201$, $\varepsilon = 1{,}7077$. Die beschriebenen Thioverbindungen lösen sich sämmtlich bei gelindem Erwärmen in wässeriger Kalilauge, ebenso in einer wässerigen Schwefelkaliumlösung, und zwar zu Flüssigkeiten, welche auf Zusatz von Salzsäure Schwefel fallen lassen und dann Sulfinsäure enthalten. Durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung werden sie unter Bildung von Benzol- resp. Toluolsulfhydrat reducirt. Die Pentathionverbindung des Toluols wird durch molekulares Silber unter Bildung von Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfosäure entschwefelt.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geben alle in Rede stehenden Thioanhydride unter Abspaltung von Schwefel die bekannte indigblaue Sulfinsäurereaction. — Versuche, durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von äthylsulfinsaurem Natrium und Schwefelnatrium ein den oben beschriebenen Verbindungen entsprechendes Thioanhydrid darzustellen, blieben ergebnifslos.

R. Otto und A. Rössing[1]) veröffentlichten im Anschlufs an frühere Untersuchungen[2]) *Beiträge zur Kenntnifs aromatischer und aliphatischer Thiosulfosäuren.* Sie fanden, dafs bei der Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethyläther auf *p-toluolthiosulfosaures Kalium* Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfinsäure-Aethyläther gebildet werden, und daneben sich auch die an anderer Stelle (siehe Seite 2052) beschriebenen Thioanhydride von Toluolthiosulfosäuren, namentlich die Trithion- und Pentathionverbindung, finden. In analoger Weise wurden bei der Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethyläther auf *benzolthiosulfosaures Kalium* Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfinsäure-Aethyläther, sowie von den Thioanhydriden der Benzolthiosulfosäure hauptsächlich die Pentathion- und Trithionverbindung erhalten. Diese Thioanhydride der Benzolthionsulfosäure werden auch erhalten bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzolthiosulfosaures Kalium, und bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylthiosulfosaures Kalium entsteht ein Product, welches diesen entsprechend aus Thioanhydriden der Aethylthiosulfosäure zu bestehen scheint. Bei der Einwirkung von Brom auf toluolthiosulfosaures Kalium wurde ein Product erhalten, welches als ein Gemenge von Penta- und Trithionverbindung mit einer kleinen Beimengung der Tetrathionverbindung erkannt wurde. — Bei der Einwirkung von Kupfersulfat auf *benzol-* resp. *toluolthiosulfosaures Kalium* entstehen neben den Doppelsalzen von der Formel $3\,C_6H_5SO_2SK\,.\,2\,(C_6H_5SO_2S)_2Cu_2\,.\,3\,H_2O$ und $(C_7H_7SO_2SK)\,.(C_7H_7SO_2S)_2Cu_2$ von den Polythionverbindungen im wesentlichen nur die Penta- und die Trithionverbindung. Phosphorpentachlorid wirkt auf die *Trithionverbindung des Benzols* (S. 2053), sowie

[1]) Ber. 1891, 1147 und 3874. — [2]) JB. f. 1885, 1585 ff.

auf die *Pentathionverbindung des Toluols* (S. 2053) unter Bildung von Benzolsulfonchlorid resp. Toluolsulfonchlorid, Phosphorchlorür und Chlorschwefel ein. Phosphoroxychlorid und benzolthiosulfosaures Kalium geben der Hauptsache nach die Verbindungen Benzolsulfonchlorid und Benzoldisulfoxyd mit einander. Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf benzolthiosulfosaures Kalium entsteht ebenfalls im wesentlichen Benzolsulfonchlorid und Phenyldisulfid.

Jesse H. Holmes [1]) stellte *p-Xyloldisulfosäure* und Derivate dar. Er erhielt die Säure durch Behandeln von p-Xylolsulfochlorid mit starker rauchender Schwefelsäure. Das derart bereitete *p-Xyloldisulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2Cl)_2$, krystallisirt aus Benzin oder Petroleumäther in strahligen Büscheln weifser Krystalle, welche sich an der Luft gelb färben und bei 72 bis 74° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Durch Kochen mit Wasser wird das Chlorid in die *p-Xyloldisulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)_2$, übergeführt, welche in Nadeln krystallisirt und in Wasser äufserst leicht löslich ist. Ihr *Baryumsalz*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3)_2Ba$, bildet bräunliche Schuppen, welche unter dem Mikroskop krystallinische Structur zeigen. Das *Calciumsalz*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3)_2Ca.4H_2O$, krystallisirt in fast quadratischen Tafeln mit abgeschrägten Ecken, welche dem triklinen System angehören, obwohl sie sich sehr der Symmetrie des tetragonalen Systems nähern. Das *Bleisalz*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3)_2Pb.3H_2O$, wurde nur im amorphen Zustande erhalten. Das *Magnesiumsalz*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3)_2Mg.7H_2O$, wurde ebenfalls nur als amorpher, sehr leicht in Wasser löslicher Niederschlag gewonnen. Das *Silbersalz*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3Ag)_2.H_2O$, bildet kleine, wie Perlen glänzende Schuppen, die sich am Licht schwärzen. *p-Xyloldisulfamid*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)_2$, ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in einer Mischung von Alkohol und Wasser, leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton und Aether. Es krystallisirt in äufserst kleinen, dünnen Tafeln, welche unter theilweiser Zersetzung bei 294 bis 295° schmelzen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird das p-Xyloldisulf-

[1]) Am. Chem. J. 13, 371.

amid in *Disulfamin-p-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)(SO_2NH_2)_2COOH.H_2O$, übergeführt, welche nicht in scharfen Krystallen, sondern nur in strahligen Fadenbüscheln erhalten werden konnte, die bei circa 272° schmelzen. Deren *Baryumsalz*, $[C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)_2COO]_2Ba.5H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche, kleine, warzige, kugelige, harte Massen. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)_2COO]_2Ca$, wurde als dicke, durchscheinende, gallertartige Masse erhalten. Das *Bleisalz*, $[C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)_2COO]_2Pb.6H_2O$, krystallisirt in langen, glänzenden, sich fächerförmig gruppirenden Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)_2COOAg.2H_2O$, bildet ebenso wie das Bleisalz sich fächerförmig gruppirende, aber sehr feine Nadeln. — Neben der Disulfamin-p-toluylsäure wurde bei der Oxydation des p-Xyloldisulfamids noch eine kleine Menge einer bei 274° schmelzenden, von der Disulfamin-p-toluylsäure sich deutlich unterscheidenden, strahlige Krystalle bildenden Substanz erhalten, deren Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt ist. Eine, zwei Sulfinidgruppen, $NH{=}(-SO_2-CO-)$, enthaltende Substanz durch Oxydation des p-Xyloldisulfamids zu erhalten, gelang nicht.

G. Errera [1]) erhielt *(a-)Mononitro-α-cymolsulfosäure*, $C_6H_2\equiv(-CH_{3[1]}, -SO_3H_{[2]}, -C_3H_{7[4]}, -NO_{2[6]})$, durch Behandeln von Cymol mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure. Ihr mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirendes *Baryumsalz* bildet lange, seideglänzende, gelblich gefärbte Nadeln. Das *Calciumsalz* krystallisirt mit 1, das *Magnesiumsalz* mit 5, das *Zinksalz* mit 6, das *Bleisalz* mit 1 Mol. Krystallwasser. Das *Amid* bildet farblose, bei 138 bis 139° schmelzende Blättchen. Durch Schwefelammonium wird die (a-)Nitro-α-cymolsulfosäure zu *(a-)Monoamido-α-cymolsulfosäure*, $C_6H_2\equiv(-CH_{3[1]}, -SO_3H_{[2]}, -C_3H_{7[4]}, -NH_{2[6]})$, reducirt. Dieselbe krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in harten, zerbrechlichen, glänzenden, farblosen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslichen Prismen, welche beim Erhitzen sich ohne zu schmelzen zersetzen. Die Salze dieser Amidocymolsulfosäure mit den Alkalien und Erdalkalien sind sämmtlich in Wasser sehr

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 7a, 118.

leicht löslich und krystallisiren nicht. Das *Bleisalz* enthält 4 Mol. Krystallwasser und bildet sehr voluminöse, rothe, aus nadelförmigen Krystallen bestehende Warzen. Durch salpetrige Säure wird die (a-)Amido-α-cymolsulfosäure in alkoholischer Lösung in die in weifsen, aus sehr feinen Nadeln bestehenden Flocken krystallisirende *(a-)Diazo-α-cymolsulfosäure*, $C_6H_2\equiv[-CH_3, -SO_3, -C_3H_7, -N_2]$, übergeführt, welche durch Kochen mit absolutem Alkohol leicht in die *(a-) Oxäthyl-α-cymolsulfosäure*, $C_6H_2\equiv(-CH_3, -SO_3H, -C_3H_7, -OC_2H_5)$, übergeht. Das *Baryumsalz dieser Oxäthylcymolsulfosäure* krystallisirt aus Wasser mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser in silberglänzenden Platten. Mittelst der Sandmeyer'schen [1]) Reaction wird die Amidocymolsulfosäure leicht in *(a-) Monochlor-α-cymolsulfosäure*, $C_6H_2\equiv(-CH_{3[1]}, -SO_3H_{[2]}, -C_3H_{7[4]}, -Cl_{[6]})$, sowie in *(a-) Monobrom-α-cymolsulfosäure*, $C_6H_2\equiv(-CH_{3[1]}, -SO_3H_{[2]}, -C_3H_{7[4]}, -Br_{[6]})$, übergeführt. Das *Baryum-* und *Bleisalz* der ersteren krystallisiren mit 3 Mol. Wasser in farblosen, sehr feinen Tafeln; das *Baryumsalz* der letzteren enthält 1 Mol. Krystallwasser. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180° wird die Chlorcymolsulfosäure in eines der beiden isomeren Chlorcymole übergeführt, welches beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,29 in die bei 196 bis 197° schmelzende m-Chlor-p-toluylsäure übergeht. — Neben der (a-)Nitro-α-cymolsulfosäure wird in geringer Menge eine zweite *Nitrosäure* erhalten, welche sich durch die Löslichkeit und den Krystallwassergehalt ihrer Salze von der ersteren unterscheidet. Von dieser Säure enthält das *Magnesiumsalz* 6, das *Baryumsalz* 5, das *Calciumsalz* 9, das *Zinksalz* 6, das *Bleisalz* 5 Mol. Krystallwasser. Merkwürdiger Weise geht diese zweite Nitrocymolsulfosäure beim Ersatz der Nitrogruppe durch Amid resp. Chlor wieder in die (a-)Amido-α-cymolsulfosäure resp. (a-)Chlor-α-cymolsulfosäure über.

G. Errera [2]) hat Seine Untersuchungen über *Nitrocymolsulfosäuren* [3]) fortgesetzt. Von Salzen der (a-)Nitro- resp. Amido-

[1]) JB. f. 1884, 467 f. — [2]) Gazz. chim. ital. 1891, 21a, 65. — [3]) JB. f. 1890, 1980 ff.

resp. Chlor-α-cymolsulfosäure sind noch folgende dargestellt und näher beschrieben: Von dem schon früher (l. c.) beschriebenen *Barymsalz der (a-) Mononitro-α-cymolsulfosäure*, $(C_6H_2CH_{3[1]}C_3H_{7[4]}NO_{2[6]}SO_{3[2]})_2Ba.H_2O$, ist noch zu erwähnen, dafs das vollkommen reine Salz in feinen, seideglänzenden Nadeln von hellgelber Farbe krystallisirt, deren wässerige Lösung sich unter dem Einflufs des Lichtes röthlich färbt. Das *Magnesiumsalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Mg.5H_2O$, welches früher nur in krystallinischen, weifslichen Warzen gewonnen war, wurde aus dem reinen Baryumsalz in dicken, tafelförmigen Krystallen von hellgelber Farbe krystallisirt erhalten. Das *Bleisalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Pb.H_2O$, bildet hellgelbe, dem Baryumsalz sehr ähnliche Nadeln. Das *Zinksalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Zn.6H_2O$, wird in dicken, rhombischen, fast rectangulären Tafeln von hellgelber Farbe erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Ca.H_2O$, krystallisirt aus Wasser in hellgelben Tafeln. Das *Bleisalz der (a-) Monoamido-α-cymolsulfosäure*, $(C_6H_2CH_{3[1]}C_3H_{7[4]}NH_{2[6]}SO_{3[2]})_2Pb.4H_2O$, wurde in rothen Wärzchen krystallisirt abgeschieden. Durch Behandeln mit salpetriger Säure liefs sich die (a-)Amido-α-cymolsulfosäure in die *(a-)Diazo-α-cymolsulfosäure* überführen, welche in weifsen, aus äufserst feinen Nadeln bestehenden Flocken erhalten wird. Durch Behandeln mit Alkohol geht dieselbe in *(a-)Oxäthyl-α-cymolsulfosäure* über. Das *(a-)oxäthyl-α-cymolsulfosaure Baryum*, $[(C_6H_2CH_{3[1]}C_3H_{7[4]}OC_2H_{5[6]}SO_{3[2]})_2Ba]_2.7H_2O$, fällt in silberglänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Täfelchen aus. Das *Bleisalz der (a-)Monochlor-α-cymolsulfosäure*, $(C_6H_2CH_{3[1]}C_3H_{7[4]}Cl_{[6]}SO_{3[2]})_2Pb.3H_2O$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden Tafeln. Von Salzen der *β-Mononitrocymolsulfosäure* wurden dargestellt: ein neues *Magnesiumsalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Mg.6H_2O$; das *Baryumsalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Ba.5H_2O$; das *Bleisalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Pb.5H_2O$, welches in schwach gelblichen Nadeln krystallisirt; das *Zinksalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Zn.6H_2O$, welches fast farblose kleine Nadeln bildet, und das *Calciumsalz*, $(C_6H_2CH_3C_3H_7NO_2SO_3)_2Ca.9H_2O$, welches ebenfalls in fast farblosen Nädelchen erhalten wird. Mittelst Ersatz der Nitrogruppe durch die Amidogruppe

resp. durch Chlor wird die β-Nitrocymolsulfosäure in eine Amido- resp. Chlorcymolsulfosäure übergeführt, welche sich sonderbarer Weise als identisch mit der aus der Nitro-α-cymolsulfosäure erhaltenen Amido- resp. Chlorcymolsulfosäure erwiesen hat.

C. W. Moulton[1]) beschrieb einige Derivate des *Phtalsäure-sulfinids*. Bei der Darstellung dieses Sulfinids wurde mit einigen Abänderungen allgemein nach den Angaben von Stokes[2]) verfahren. α-Naphtalinsulfosäure wurde in das Natriumsalz, das Sulfochlorid und das Sulfamid und dieses durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das Sulfinid übergeführt. Das Sulfinid wird so in Form des sauren Kaliumsalzes erhalten, welches durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt wird. Das so erhaltene *Phtalsäuresulfinid* krystallisirt in anscheinend triklinen, von der Basis begrenzten Prismen. Analog dem Benzoësäuresulfinid wird auch dieses neue Sulfinid beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt unter Bildung des Ammoniumsalzes der Sulfophtalsäure. Auch beim Kochen mit Potaschelösung erleidet das Phtalsäuresulfinid Zersetzung. Durch Behandeln in alkoholischer Lösung mit trockenem Salzsäusegas wird dasselbe sodann in α-Sulfaminphtalsäureester übergeführt. *α-Sulfaminphtalsäure-Dimethyläther*, $C_6H_3\equiv(-SO_2NH_2, -COOCH_3, -COOCH_3)$, krystallisirt in dünnen, bei 135° schmelzenden Tafeln; *α-Sulfaminphtalsäure-Diäthyläther*, $C_6H_3\equiv(-SO_2NH_2, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5)$, bildet bei 101,5 bis 102° schmelzende, lange, nadelförmige Krystalle; *α-Sulfaminphtalsäure-Dipropyläther*, $C_6H_3\equiv(-SO_2NH_2, -COOC_3H_7, -COOC_3H_7)$, wird nur schwer krystallisirt erhalten. Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 64 und 68°. Durch Einwirkung von Ammoniak geht der Diäthylester in die Verbindung $C_6H_3\equiv(-SO_2NH_2, -CONH_2, -CONH_2)$ oder $C_6H_3\equiv(-SO_2NNH_4, -CO, -CONH_2)$ über, welche durch Salzsäure in das *Carbaminsulfinid*, $C_6H_3\equiv(-SO_2NH, -CO, -SONH_2)$, übergeführt wird. Dieses letztere *Sulfinid* krystallisirt in rhombisch zugespitzten Tafeln. Von

[1]) Am. Chem. J. 13, 193. — [2]) JB. f. 1883, 571 f.; f. 1884, 1334 f.

demselben wurden folgende Salze dargestellt: Das *Ammoniumsalz*, durch Einwirkung von Ammoniak auf den α-Sulfaminphtalsäure-Diäthyläther bereitet, ist äufserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt in feinen, fast rectangulären Nadeln, anscheinend orthorhombischen, durch Domenflächen begrenzten Prismen. Das *Baryumsalz* wurde nur als krystallinischer Niederschlag erhalten. Das *Silbersalz* bildet in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle, anscheinend orthorhombische, an beiden Enden durch steile Brachydomenflächen begrenzte Prismen. Aus dem oben erwähnten Ammoniumsalze der α-Sulfophtalsäure, welches beim Kochen des Phtalsäuresulfinids mit verdünnter Salzsäure entsteht, wurde die freie *α-Sulfophtalsäure* dargestellt, indem das Ammoniumsalz mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid verwandelt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt wurde. Die so erhaltene *α-Sulfophtalsäure* ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, dagegen in Aether ganz unlöslich. Sie krystallisirt in triklinen Säulen mit dem Grundprisma und dem Makropinakoid, begrenzt durch die Basis. Der Schmelzpunkt ihrer zwischen Fliefspapier getrockneten Krystalle liegt bei 62 bis 64°, in feuchtem Zustande schmilzt die Säure schon unter 35°. Beim Stehen an der Luft werden die Krystalle allmählich undurchsichtig. Analog dem Anhydrid der o-Sulfobenzoësäure das Anhydrid der α-Sulfophtalsäure durch Erhitzen derselben mit Phosphorpentoxyd darzustellen, gelang nicht.

H. Limpricht [1]) hat die schon früher [2]) von Ihm dargestellte *Benzidindisulfosäure* einer näheren Uutersuchung unterzogen. Die Darstellung dieser neuen Verbindung, $(-NH_2, -SO_3H)=C_6H_3-C_6H_3=(-NH_2, -SO_3H)$, geschah durch Umwandlung von Azobenzoldisulfosäure mit Zinkstaub in alkalischer Lösung in die Hydrazosäure, welche in Berührung mit Salzsäure in die Benzidindisulfosäure übergeht. Natriumnitrit führt diese Benzidindisulfosäure in die *Diazoverbindung*, $(-NH_2, -SO_3H)=C_6H_3-C_6H_3=(-SO_3, -N=N)$, über, welche in

[1]) Ann. Chem. 261, 310. — [2]) JB. f. 1878, 495 ff.; f. 1880, 909; f. 1881, 471.

röthlichgelben bis rothen Krystallen erhalten wird, die aber stets noch Benzidindisulfosäure und auch Tetrazoverbindung enthalten. Beim Kochen mit Wasser liefert die Diazoverbindung *Oxamidodiphenyldisulfosäure*, $(-NH_2, -SO_3H)=C_6H_3-C_6H_3=(-SO_3H, -OH)$, welche eine hellgelbe, weiche Masse vorstellt, die beim Stehen über Schwefelsäure zuweilen krystallinisch wird und dabei blumenkohlartige Auswüchse bildet, zuweilen aber auch zu einer glasigen, spröden Masse eintrocknet. Die Säure löst sich leicht in Wasser, auch in Weingeist, und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt. Ihr *Baryumsalz*, $(-NH_2, -SO_3Ba)=C_6H_3-C_6H_3=(-OH, -SO_3).7H_2O$ oder $.8H_2O$, bildet aus röthlichgelben, kleinen Nadeln oder Prismen zusammengesetzte Warzen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft sehr leicht verwittern. Aus den Mutterlaugen dieses Salzes schied sich ein zweites *Baryumsalz* von der Formel $(-CH, -SO_3Ba)=C_6H_3-C_6H_3(-OH, -SO_3).2H_2O$ in weifsen Prismen aus. *Oxamidodiphenyldisulfosaures Kalium*, durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Kaliumcarbonat gewonnen, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in langen, weifsen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten, leicht verwitternden Prismen. Das *Bleisalz* bildet kleine, zu Krusten vereinigte Warzen, die ebenfalls leicht löslich sind und leicht verwittern. *Monobromamidodiphenyldisulfosäure*, $(-NH_2, -SO_3H)=C_6H_3-C_6H_3(-SO_3H, -Br)$, entsteht durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Kupferbromidlösung oder mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Deren *Baryumsalz*, $(-NH_2, -SO_3Ba)=C_6H_3-C_6H_3=(-SO_3, -Br).3H_2O$, erscheint in hellbraun gefärbten, kleinen, zuweilen zu Krusten vereinigten Nadeln, welche in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich sind, an der Luft verwittern, und über Schwefelsäure zu einem weifsen Pulver zerfallen. Durch Zinnchlorür in saurer Lösung wird die Diazoverbindung in die *Hydrazinamidodiphenyldisulfosäure*, $(-NH_2, -SO_3H)=C_6H_3-C_6H_3=(SO_3H, -N_2H_3)$, übergeführt, welche hellgelb gefärbte, glänzende, in heifsem Wasser schwer lösliche Krystalle, oder auch harte Krystall-

krusten bildet. Deren *Baryumsalz*, $(-NH_2, -SO_3Ba)=C_6H_3-C_6H_3=(-SO_3, -N_2H_3) . 4 H_2O$, erscheint in kleinen, glänzenden Krystallen. Durch Kochen der Hydrazinverbindung mit Kupfervitriollösung bis zum Aufhören der Gasentwickelung und Eindampfen der Lösung mit Baryumcarbonat wird ein *Baryumsalz der Monoamidodiphenyldisulfosäure*, $(-NH_2, -SO_3Ba)=C_6H_3-C_6H_4SO_3 . 4 H_2O$, in kleinen, soliden, leicht verwitternden Krystallen erhalten. Die *Tetrazoverbindung der Benzidindisulfosäure*, $(-N=N, -SO_3)=C_6H_3-C_6H_3=(-SO_3, -N=N)$, durch Behandeln der Benzidindisulfosäure mit Natriumnitrit dargestellt, ist schon von Balentine[1]) und später von Neumann[2]) näher untersucht. Sie scheidet sich aus der Lösung in soliden Krystallen oder auch in langen Nadeln von schwach gelblicher Farbe ab. Eine *Verbindung* der *Tetrazoverbindung mit Bromwasserstoff*, $(-N=N, -SO_3)=C_6H_3-C_6H_3=(-SO_3, -N=N) . HBr . 2 H_2O$, krystallisirt in rothgelben, in Weingeist unlöslichen Täfelchen, welche von Wasser sofort in die Tetrazoverbindung und Bromwasserstoff zersetzt werden. *Dihydrazindiphenyldisulfosäure*, $(-N_2H_3, -SO_3H)=C_6H_3-C_6H_3=(-SO_3H, -N_2H_3)$, ebenfalls von Neumann (l. c.) schon dargestellt, entsteht durch Behandeln der Tetrazoverbindung mit saurer Zinnchlorürlösung. Die Säure erscheint unter dem Mikroskop in schönen, glänzenden, fast wie Zwillingskrystalle aussehenden Prismen mit paralleler Verwachsung, die parallel zur Diagonale auslöschend jedenfalls dem rhombischen System angehören. In Alkohol, Aether, Chloroform ist die Säure nicht, in heifsem Wasser schwer löslich. Mit Kupfervitriol oder Eisenchlorid entwickelt sie in der Wärme Stickgas, Fehling'sche Lösung reducirt sie schon in der Kälte. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt schwache Verpuffung ein. Das *Baryumsalz*, $(-N_2H_3 -SO_3Ba)=C_6H_3-C_6H_3=(-SO_3, -N_2H_3) . 3 H_2O$ (?), krystallisirt in Form kleiner, flacher, zusammengehäufter Prismen. *Diphenyl-*

[1]) JB. f. 1880, 908. — [2]) JB. f. 1888, 2156 f.

disulfosäure, $HSO_3C_6H_4{-}C_6H_4SO_3H$, entsteht beim Kochen der Dihydrazindiphenyldisulfosäure mit Kupfervitriollösung, ebenso beim Behandeln der mit Alkohol übergossenen Tetrazoverbindung mit fein vertheiltem Kupfer. Die so erhaltene *Diphenyldisulfosäure* bildet einen keine Spur von Krystallisation zeigenden Syrup, der beim mehrwöchentlichen Stehen über Schwefelsäure zu einem zähen Harz eintrocknet. Deren *Baryumsalz*, $SO_3C_6H_4{-}C_6H_4SO_3Ba\,.\,6{,}5\,H_2O$, krystallisirt in grofsen, wasserhellen, in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslichen Säulen. Das *Bleisalz*, $SO_3C_6H_4{-}C_6H_4SO_3Pb\,.\,5\,H_2O$, wurde in feinen, zu Krusten vereinigten, in Wasser sehr leicht löslichen, an der Luft verwitternden Nadeln erhalten. Das *Kaliumsalz* bildet durchsichtige, schiefwinkelige, vierseitige, in Wasser leicht lösliche, an der Luft verwitternde Säulen mit schiefer Endfläche. *Diphenyldisulfonchlorid*, $ClSO_2C_6H_4{-}C_6H_4SO_2Cl$, krystallisirt in farblosen, kleinen, bei 138° schmelzenden, in Aether, Benzol, Chloroform leicht löslichen Prismen. *Diphenyldisulfonamid*, $NH_2SO_2C_6H_4{-}C_6H_4SO_2NH_2\,.\,2\,H_2O$, bildet kleine, wasserhelle, vierseitige Säulen mit mehrflächiger Abstumpfung, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und, im Röhrchen erhitzt, bei 300° zusammenzusintern beginnen, ohne dabei völlig zu schmelzen. *Diphenyldisulfonanilid*, $NHC_6H_5SO_2C_6H_4{-}C_6H_4SO_2NHC_6H_5$, wird in farblosen, soliden, kleinen, bei 157° schmelzenden Krystallen erhalten. *Dinitrodiphenyldisulfonchlorid*, $ClSO_2(NO_2)C_6H_3{-}C_6H_3(NO_2)SO_2Cl$, entsteht beim Behandeln des Diphenyldisulfonchlorids mit rauchender Salpetersäure, und zwar in kleinen, bei 202° schmelzenden Warzen, die unter dem Mikroskop aus spitzen Rhomboëdern zusammengesetzt erscheinen. *Dinitrodiphenyldisulfonamid*, $NH_2SO_2(NO_2)C_6H_3{-}C_6H_3(NO_2)SO_2NH_2$, krystallisirt aus Weingeist in gelb gefärbten, gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln, welche im Röhrchen noch nicht bei 260° schmelzen. *Diphenol*, $OHC_6H_4{-}C_6H_4OH$, durch Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kalium mit Kali- und Natronhydrat dargestellt, bildet grofse, wasserhelle, bei 99° schmelzende, schwach nach Phenol riechende Prismen, und ist

wahrscheinlich mit dem von Hodgkinson und Matthews[1]) durch Schmelzen von Fluoren mit Kalihydrat erhaltenen Diphenol identisch. *Diphenoldisulfosäure*, $OH(SO_3H)C_6H_3-C_6H_3(SO_3H)OH$, durch Kochen der Tetrazoverbindung der Benzidindisulfosäure mit Wasser erhalten, erstarrt über Schwefelsäure zu einer harten, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallmasse. Ihr *Baryumsalz*, $OH(SO_3)C_6H_3-C_6H_3(SO_3Ba)OH . 2H_2O$, bildet kleine, harte, häufig zu Krusten vereinigte, unter dem Mikroskop rhomboëdrisch erscheinende Krystalle. Das *Bleisalz*, $OH(SO_3)C_6H_3-C_6H_3(SO_3Pb)OH . 4H_2O$, wird in ziemlich grofsen, gut ausgebildeten, glänzenden, in Wasser leicht löslichen, scheinbar spitze Rhomboëder bildenden Krystallen erhalten. Das *neutrale Kaliumsalz* zeigt kleine, blätterige, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Das *saure Kaliumsalz* erscheint in büschelförmig vereinigten, feinen Nadeln. *Tetranitrodiphenoldisulfosäure*, $OH(SO_3H)(NO_2)_2C_6H-C_6H(NO_2)_2(SO_3H)OH$, entsteht beim Behandeln der Diphenoldisulfosäure mit Salpetersäure. Deren *Natriumsalz*, $OH(SO_3Na)(NO_2)_2C_6H-C_6H(NO_2)_2(SO_3Na)OH . H_2O$, bildet gelb gefärbte, gut ausgebildete Krystalle. Das *Kaliumsalz*, $OH(SO_3H)(NO_2)_2C_6H-C_6H(NO_2)_2(SO_3H)OH$, wird in kleinen, gelben Krystallen erhalten.

P. T. Cleve[2]) beschrieb 1,6,4-*Dichlornaphtalinsulfosäure* und Derivate derselben. Die Säure erhielt Er durch Erhitzen des bei 48° schmelzenden 1,6-Dichlornaphtalins mit einem Gemisch von gleichen Volumen rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure. Die Säure bildet feine, mikroskopische Krystallnadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_5Cl_2SO_3K . H_2O$, krystallisirt in silberglänzenden, platten, in kochendem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer löslichen Nadeln und Tafeln; das *Natriumsalz*, $C_{10}H_5Cl_2SO_3Na . 3H_2O$, bildet in heifsem Wasser leicht, in kaltem jedoch schwer lösliche, dünne Nadeln; das *Ammoniumsalz* gleicht dem Kaliumsalz; das *Silbersalz*, $C_{10}H_5Cl_2SO_3Ag . H_2O$, wird in silberglänzenden, in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem

[1]) JB. f. 1883, 574 ff. — [2]) Ber. 1891, 3477.

dagegen schwer löslichen Schuppen erhalten; das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Ca . 3H_2O$, bildet dünne, glimmerähnliche Tafeln; das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Ba . 3H_2O$, krystallisirt in dünnen, glänzenden, in heifsem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer löslichen Tafeln; das *Bleisalz*, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Pb . 4H_2O$, wird in dünnen, silberglänzenden, platten Nadeln erhalten; das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Cu . 6H_2O$, erscheint in blafsbläulichen, glänzenden Tafeln; das *Zinksalz*, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Zn . 5H_2O$, bildet farblose, platte, in heifsem Wasser ziemlich lösliche Nadeln; der *Methylester*, $C_{10}H_5Cl_2SO_3CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 138° schmelzenden Nadeln; der *Aethylester*, $C_{10}H_5Cl_2SO_3C_2H_5$, erscheint in farblosen, feinen, bei 154° schmelzenden Nadeln; das *Chlorid*, $C_{10}H_5Cl_2SO_2Cl$, krystallisirt aus Eisessig in bei 151° schmelzenden Krystallnadeln; das *Amid*, $C_{10}H_5Cl_2SO_2NH_2$, bildet lange, platte, atlasglänzende, in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem jedoch schwer lösliche, bei 217° schmelzende Nadeln. 1,4,6-*Trichlornaphtalin*, $C_{10}H_5Cl_3$, durch Erhitzen des Chlorids mit Phosphorpentachlorid erhalten, zeigt farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 56° nach schneller, bei 65° nach langsamer Abkühlung gefunden wurde.

A. Ekbom [1]) studirte im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen [2]) die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1,6-Mononitronaphtalinsulfosäureamid.* Er fand, dafs hierbei die 1,6-(β-)Säure sich der α-Säure ganz analog verhielt. *1,6-Monoamidonaphtalinsulfosäureamid*, $C_{10}H_6 = (-NH_2, -SO_2NH_2)$, wurde erhalten durch siebenstündiges Erhitzen des 1-6-Nitronaphtalinsulfosäureamids mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,5) und rothem Phosphor. Das Reactionsproduct, das Jodhydrat des Amidonaphtalinsulfosäureamides, löste sich leicht in Alkohol. Nachdem zurückbleibender Phosphor abfiltrirt war, wurde das Filtrat mit schwefliger Säure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei eine krystallinische, gelbe Substanz, Amidonaphtalinsulfosäureamid, entstand. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet feine, seide-

---

[1]) Ber. 1891, 329. — [2]) JB. f. 1890, 1992 ff.

glänzende, durch einen als Nebenproduct in geringer Menge entstehenden, braunrothen Farbstoff mehr oder weniger rothbraun gefärbte, bei 218 bis 219° unter Verkohlung schmelzende, in warmem Alkohol leicht, in kaltem jedoch schwer, in Wasser unlösliche Nadeln. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_6{=}(-NH_2.HCl, -SO_2NH_2)$, krystallisirt in Schuppen, das *Jodhydrat*, $C_{10}H_6{=}(-NH_2.HJ, -SO_2NH_2)$, in schwach gelben, schönen Nadeln, das *Sulfat* in schönen, centimeterlangen Prismen. *Monoacetamidonaphtalinsulfosäureamid*, $C_{10}H_6{=}(-NHCOCH_3, -SO_2NH_2)$, durch Kochen des Amidonaphtalinsulfosäureamids mit überschüssigem Eisessig dargestellt, bildet kleine Kugeln, welche aus einer Menge von radialen, lichtrothen, bei 238 bis 239° schmelzenden Nadeln zusammengesetzt sind. Hier scheint folgendes Gesetz zu bestehen: Steht die Gruppe SO_2NH_2 in β-Stellung, so wird das Monoacetylderivat erhalten, befindet sie sich aber in α-Stellung, so entsteht das Diacetylderivat. — *1,6-Diamidodinaphtyldisulfid*, $C_{10}H_6(NH_2)S{-}S(NH_2)H_6C_{10}$, wurde durch Kochen von 1,6-Nitronaphtalinsulfosäureamid mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,96) und rothem Phosphor dargestellt. Es krystallisirt in schwach gelben, bei 166° zu einer hellen Flüssigkeit schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, schwer jedoch in Ligroin, unlöslich in Wasser. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Diamidodinaphtyldisulfids mit concentrirter Schwefelsäure zeigt sich kein Farbenwechsel. Dieses beschriebene Disulfid entsteht auch durch Reduction von β-Dinitrodinaphtyldisulfid; das 1,6-Diamidodinaphtyldisulfid besitzt demnach die Constitutionsformel

NH_2 NH_2

$-S-S-$

. Das Molekulargewicht desselben wurde zu 321,2 (gegen berechnet 348) bestimmt. Das *Chlorhydrat*, $[C_{10}H_6(NH_2)S{-}S(NH_2)C_{10}H_6].2HCl$, krystallisirt in Nädelchen; beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Chlorwasserstoffsäure und Diamidodinaphtyldisulfid. Das *Jodhydrat*, $[C_{10}H_6(NH_2)S{-}S(NH_2)C_{10}H_6].2HJ$, bildet gelbe Nadeln, das *Sulfat* farblose, dem β-Diamidodinaphtyldisulfid ähnliche Prismen. Beim Kochen mit Eisessig geht das β-Diamidodinaphtyl-

disulfid in *Diacetdiamidodinaphtyldisulfid*, $C_{10}H_6(NH-COCH_3)$ $S-S(NH-COCH_3)C_{10}H_6$, über, welches in mikroskopischen, farblosen, bei 276° unter Verkohlung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Kochen von 1-6-Nitronaphtalinsulfosäureamid sowie auch von 1,6-Diamidodinaphtyldisulfid mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,96) wird ein in Alkohol ziemlich leicht lösliches Product erhalten, aus welchem Ammoniak einen grünweifsen, klebrigen Niederschlag fällt, welcher, in Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt, nach einigen Tagen eine klebrige, übelriechende Substanz, sicher *β-Amidothionaphtol*, absetzt.

P. T. Cleve [1]) beschrieb eine neue *α_1,β_1-Monoamidonaphtalinsulfosäure*, welche Er durch Erhitzen der Salze der Naphtionsäure auf 200 bis 250° erhielt. Diese *Amidonaphtalinverbindung*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$, bildet glänzende, wasserfreie Nadeln, welche nach Messungen von C. Morton dem rhombischen System angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0{,}79401:1 = 0{,}36429$, vorkommende Formen: ∞P; $\infty \bar{P} \infty$; P. Die Säure löst sich in 34 Thln. kochenden und 225 Thln. kalten Wassers. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3K$, krystallisirt in dünnen, platten, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln; das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)$ SO_3Na, bildet kleine, glänzende Schuppen, welche sich in etwa 10 Thln. kochenden und in etwa 60 Thln. kalten Wassers lösen. Das *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3NH_4$, wird in leicht löslichen, dünnen Krystallschuppen erhalten; das *Silbersalz*, $C_{10}H_6(NH_2)$ SO_3Ag, erscheint als weifser, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag; das *Magnesiumsalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Mg \cdot 8H_2O$, bildet leicht lösliche, glimmerähnliche Tafeln; das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ca$, krystallisirt in schwer löslichen, dünnen, kalkähnlichen Schuppen; das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ba$ $\cdot H_2O$, erhält man in dünnen, schwer löslichen Schuppen; das *Bleisalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Pb \cdot H_2O$, zeigt schwer lösliche, glimmerähnliche Schuppen; das *Zinksalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Zn \cdot 5H_2O$, wird in dünnen, leicht löslichen Nadeln erhalten; das *Mangansalz*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Mn \cdot H_2O$, bildet sehr kleine, ziemlich leicht

[1]) Ber. 1891, 3472.

lösliche, quadratische Tafeln. *1,2-Acetylamidonaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6(NHCOCH_3)SO_3H . H_2O$, durch Kochen der Amidosäure mit Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln, welche bei 150° 1 Mol. Wasser verlieren. — Die *1,2-Diazonaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6N_2SO_3$, bildet ein grünliches, krystallinisches Pulver. — Die *1,2-Hydrazinnaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6(N_2H_3)SO_3H$, krystallisirt in glimmerähnlichen Blättchen. Deren *Natriumsalz* bildet kleine, schlecht ausgebildete, leicht lösliche Krystalle, das *Baryumsalz* kleine, kugelförmige Aggregate. — Die *1,2-Monochlornaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6ClSO_3H$, wird in dünnen, glimmerähnlichen Schuppen erhalten. Deren *Chlorid*, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, krystallisirt in glänzenden, bei 80° schmelzenden, in Aether, Benzol, Eisessig leicht löslichen Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6ClSO_3K$, bildet dünne, in Wasser schwer lösliche Blätter; das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6ClSO_3Na . 4H_2O$, ist dem Kaliumsalz ähnlich; das *Silbersalz* ist wasserfrei; es bildet diamantglänzende, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle; das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ca . H_2O$, krystallisirt in kleinen, fettglänzenden Schuppen; das *Baryumsalz* bildet dünne, kleine, in Wasser schwer lösliche Schuppen; der *Aethylester*, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, wird in feinen, farblosen, bei 104° schmelzenden, in kochendem Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln erhalten; das *Amid*, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, ist ein weifses, krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches, bei 250° noch nicht schmelzendes Pulver. Das aus dem Kaliumsalze der Chlorsulfosäure mittelst Phosphorpentachlorid erhaltene *1,2-Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2$, krystallisirt in grofsen, rhombischen, bei 34° schmelzenden Tafeln. Die aus der Diazosäure dargestellte *1,2-Naphtolsulfosäure*, $C_{10}H_6(OH)SO_3H$, wird in farblosen, kleinen, glänzenden, wasserfreien, bei 250° noch nicht schmelzenden, rhombischen Tafeln erhalten, welche in kochendem Wasser leicht, in kaltem jedoch schwer löslich sind. Die Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, die bald in Schmutzigroth übergeht. Mit Diazonaphtionsäure erhält man einen fuchsinrothen Farbstoff, der beim Zusatz von Schwefelsäure korallenroth wird. Das *sulfosaure Natrium* bildet leicht lösliche, glimmerähnliche Tafeln; das *Bleisalz*, $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2$

Pb . H_2O, wird in kleinen, schwer löslichen Schuppen erhalten; das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Ca . H_2O$ (?), ähnelt dem Bleisalz und ist schwer löslich; das *Baryumsalz*, $\{[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2 Ba\}_2 . 3 H_2O$, krystallisirt in kleinen, schwer löslichen, zu harten, halbkugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln. — Die hier beschriebene Oxysäure ist nach Cleve mit der von Claus und Knyrim[1]) beschriebenen α-Naphtolsulfosäure nicht identisch.

O. Hoffmann[2]) untersuchte die Zusammensetzung von *nitrosonaphtolsulfosauren Metallsalzen. 2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Eisenoxyd-Natrium*, $[C_{10}H_5O(NO)SO_3Na]_3Fe$, wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung von Nitroso-α-naphtolsulfosäure mit überschüssigem Eisenchlorid. Zur Entfernung des überschüssigen Eisens wurde mit Soda alkalisch gemacht, und der Farbstoff aus der Lösung mit Kochsalz ausgefällt. Er stellt dunkelgrüne, in Alkohol unlösliche, in Wasser mit grasgrüner Farbe lösliche Blättchen vor. Beim Kochen mit Natronlauge färbt sich seine grüne Lösung unter Abscheidung von Eisenhydroxyd gelb. *2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Eisenoxyd-Kalium*, $[C_{10}H_5O(NO)SO_3K]_3Fe$, entsteht beim Neutralisiren der mit Eisenchlorid versetzten Nitroso-α-naphtolsulfosäurelösung mit Kaliumcarbonat; es bildet in Wasser leicht lösliche, undeutliche, dunkelgrüne Krystalle. Wird Nitroso-α-naphtolsulfosäure mit Eisenvitriol versetzt, so entsteht wahrscheinlich zuerst eine Ferroverbindung, welche sich aber bei öfterem Umkrystallisiren in die Ferriverbindung umwandelt. *2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Kupfer*, $[C_{10}H_5O(NO)SO_3]_2Cu . 3 H_2O$, wird durch Vermischen heifser Lösungen von Nitroso-α-naphtolsulfosäure und Kupfervitriol in braunen, büschelförmig gruppirten, oder auch in langen, bronzeglänzenden, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln erhalten. *Nitroso-β-naphtolsulfosäure* giebt mit Kupfervitriol einen unlöslichen, amorphen, braungelben Niederschlag. Mit ammoniakalischen Schwermetalllösungen liefern die Nitrosonaphtolsulfosäuren meist schön krystallisirende Verbindungen, welche auf 1 Mol. Sulfosäure 1 Mol. Metall und 2 Mol. Ammoniak enthalten. *2-Nitroso-*

[1]) JB. f. 1885, 1606 f. — [2]) Ber. 1891, 3741.

1-naphtol-4-sulfosaures Kupferammonium, $C_{10}H_5O{=}(-NONH_3-, -SO_3NH_3-){=}Cu.H_2O$, wird beim Vermischen warmer, stark ammoniakalischer Lösungen von Nitroso-α-naphtolsulfosäure und Kupfersulfat in braunen, im reflectirten Lichte prachtvoll bronzeglänzenden, schiefen, in Wasser schwer löslichen Täfelchen gewonnen. Analog entsteht aus der Nitroso-β-naphtolsulfosäure und Kupfervitriol das *1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosaure Kupfer-Ammonium*, $C_{10}H_5O{=}(-NONH_3-, -SO_3NH_3-){=}Cu.H_2O$, welches schwer lösliche, braune, bronzeglänzende Blättchen bildet. *2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Zink-Ammonium*, $C_{10}H_5O{=}(-NONH_3-, -SO_3NH_3-){=}Zn.H_2O$, bildet sich beim Vermischen warmer, ammoniakalischer Lösungen von Nitroso-α-naphtolsulfosäure und Zinkvitriol; es krystallisirt in glänzenden, braunrothen, in ammoniakalischem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. *1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosaures Zink-Ammonium*, $C_{10}H_5O{=}(-NONH_3-, -SO_3NH_3-){=}Zn.H_2O$, bildet gelbgrüne, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen. Mit ammoniakalischer Cadmiumlösung giebt Nitroso-α-naphtolsulfosäure eine in Form von orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung, Nitroso-β-naphtolsulfosäure eine in Form gelbgrüner, mikroskopischer Blättchen erscheinende Substanz. *Neutrales 1-nitroso-2-naphtol-6-sulfosaures Natrium*, $C_{10}H_5O(NO)SO_3Na_2.2H_2O$, entsteht auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur heifs gesättigten Lösung von nitroso-β-naphtolsulfosaurem Natrium und zwar in Form feiner, grüner Nädelchen.

O. N. Witt und H. Kaufmann[1]) unterwarfen die von Neville und Winther[2]) zuerst dargestellte, aber nicht näher charakterisirte *α-Naphtol-α-sulfosäure* einer eingehenden Untersuchung. Sie wiesen nach, dafs die durch Kochen der Diazoverbindung der Naphtionsäure mit verdünnter Schwefelsäure und die durch Schmelzen der gleichen Säure mit Natriumhydroxyd unter Druck erhaltenen Säuren sowie die aus beiden erhaltenen Farbstoffe völlig identisch sind. Durch Reduction der Farbstoffe mit saurer Zinnchlorürlösung wird eine *Amidonaphtolsulfosäure*

---

[1]) Ber. 1891, 3157. — [2]) JB. f. 1880, 916 ff.

von der Formel $C_{10}H_5(OH, NH_2)SO_3H.H_2O$ erhalten, welche in perlglänzenden Nadeln oder Blättchen von graulicher Färbung krystallisirt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird die α-Naphtol-α-sulfosäure in *β-Nitroso-α-naphtol-α-sulfosäure*, $C_{10}H_5(OH, NO)SO_3H$, übergeführt, welche bräunlich gelbe, stark glänzende Krystalle bildet. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, verwittern aber bereits im Exsiccator und verlieren den gröfsten Theil des Krystallwassers schon bei 80°, den Rest bei 115°. Die β-Nitroso-α-naphtol-α-sulfosäure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ihre Lösung reagirt stark sauer; Salzsäure verringert die Löslichkeit in Wasser stark. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit orangerother, beim Verdünnen gelb werdender Farbe. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird die Säure glatt in Dinitronaphtol übergeführt. Mit Basen bildet diese Nitrosonaphtolverbindung zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Ammoniak löst, ebenso wie Natronlauge, die freie Säure mit tief rothbrauner Farbe unter Bildung der neutralen Salze. Setzt man zu diesen Lösungen Chlorbaryum und etwas Alkohol, so scheidet sich das neutrale Baryumsalz als gallertartiger Niederschlag aus. Natriumacetat fällt das *saure Natriumsalz*, $C_{10}H_5(OH, NO)SO_3Na$, welches orangegelbe bis rothe, in Wasser leicht lösliche Nadeln bildet. Chlorbaryum fällt aus der Lösung des letzteren Natriumsalzes das äufserst schwer lösliche *saure Baryumsalz*, $[(C_{10}H_5(OH, NO)SO_3]_2Ba . 3H_2O$, welches in zinnoberrothen Krystallen erhalten wird. Ebenso wie die Nitrosonaphtole und ihre übrigen Sulfosäuren liefert auch diese Nitrosonaphtolsulfosäure mit den Metallsalzen der Eisengruppe charakteristische Färbungen, z. B. mit Kobaltsalzen eine Roth-, mit Eisensalzen eine Grünfärbung. Durch Erhitzen mit Anilin wird diese Sulfosäure sodann in das von Gös[1]) und Zincke[2]) beschriebene Naphtochinondianilid übergeführt. Auch mit Ammoniak, salzsaurem Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin reagirt die Nitrosonaphtolsulfosäure; mit o-Phenylendiamin und o-Toluylendiamin bildet sie unter Abspaltung von Schwefligsäureanhydrid

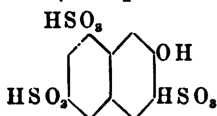
[1]) JB. f. 1880, 692 f. — [2]) JB. f. 1882, 786.

scharlachrothe Farbstoffe, welche ihren Reactionen nach zu den *Eurhodinen* gehören. Die freie Base des vom Toluylendiamin derivirenden Körpers bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 257°. Durch Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung und ferner mit saurem Natriumsulfit wird die Nitrosonaphtolsulfosäure in eine Amidonaphtolsulfosäure übergeführt, welche sich mit der oben erwähnten aus den von der α-Naphtol-α-sulfosäure derivirenden Farbstoffen erhaltenen Amidosäure vollständig identisch erwies. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird letztere Amidonaphtolsulfosäure in *Naphtochinon-α-sulfosäure* übergeführt, deren *Natriumsalz*, $C_{10}H_5O_2SO_3Na$, in goldgelben, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol fast unlöslichen Nadeln krystallisirt. Durch schweflige Säure ist die Chinonsulfosäure in die entsprechende Dioxynaphtalinsulfosäure überzuführen, durch o-Toluylendiamin endlich die erstere Sulfosäure leicht und glatt in ein in rothen Nädelchen krystallisirendes Azin umzuwandeln.

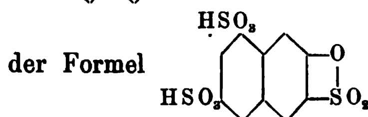
R. Nietzki[1]) berichtete über eine neben der β-Naphtoltrisulfosäure entstehende *β-Naphtolsultondisulfosäure*. Die Darstellung dieser Säure gelingt auf folgende Weise: 2 Thle. β-Naphtol werden in 11 Thle. rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur eingetragen und wird das Gemisch alsdann sechs Stunden lang auf 120° erhitzt, sowie nach dem Erkalten auf circa 3 Thle. Eis gegossen. Das Sulton scheidet sich aus der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit in Form eines sandigen Krystallpulvers ab und wird durch Absaugen, sodann scharfes Auspressen von der Mutterlauge getrennt. Man neutralisirt den Prefskuchen nahezu mit Soda und krystallisirt das gebildete Natriumsalz unter Zusatz von Kochsalz zur heifsen Lösung so lange um, bis die Mutterlauge beim Uebersättigen mit Alkali nicht mehr die grüngelbe Fluorescenz der β-Naphtoltrisulfosäure zeigt. Von dem Natriumsalz dieser letzteren Sulfosäure unterscheidet sich jene Verbindung durch folgende Eigenschaften: 1. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalilauge zwar gelb, fluorescirt aber nicht; 2. Diazonaphtalinsulfo-

[1]) Chemikerzeit. 1891, 296.

säure, sowie andere Diazoverbindungen, bilden in alkalischer Lösung mit der Substanz keine Azofarbstoffe; 3. Eisenchlorid bewirkt in der neutralen Lösung keine Violettfärbung. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit verdünnter Alkalilauge tritt bald die gelbgrüne Fluorescenz des Naphtoltrisulfosäuresalzes auf, und nach dem Neutralisiren mit Essigsäure erzeugt Eisenchlorid die für die Naphtolsulfosäuren charakteristische Violettfärbung. Ebenso erzeugen nach dem Verseifen Diazoverbindungen die bekannten Azofarbstoffe der Naphtoltrisulfosäure. Das *Natriumsalz* der *β-Naphtolsultondisulfosäure*, $C_{10}H_4(SO_3Na)_2$ $=(-SO_2, -O)$, läfst sich wegen seiner Leichtlöslichkeit in reinem Wasser nicht völlig von anhaftendem Kochsalz befreien. Da die β-Naphtoltrisulfosäure unzweifelhaft die Constitutionsformel



besitzt, mufs das *Sulton* ein Orthosulton von der Formel



sein. — Aus der entsprechenden *β-Naphtylamintrisulfosäure* durch Diazotiren und Kochen mit Wasser das Sulton zu erhalten, gelang bis jetzt nicht.

O N. Witt[1]) stellte *Sulfosäuren des β-Naphtochinons* dar durch Oxydation der entsprechenden Amidonaphtolsulfosäuren. Die Oxydation kann mittelst Salpetersäure, Brom, oder auch Bleisuperoxyd bewirkt werden. Die Oxydation der *Monoamido-β-naphtol-β-sulfosäure* gelang in der Weise, dafs 10 g der freien Säure portionsweise in 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 eingetragen und das Reactionsproduct unter Eiskühlung aus wenig Wasser umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise wurde das *Ammoniumsalz der β-Naphtochinonsulfosäure*, $C_{10}H_5(O_2)SO_3NH_4$, in goldgelben Nadeln krystallisirend erhalten. Wird dieses Ammoniumsalz mit Natronlauge übergossen, so wird Ammoniak ausgetrieben, und es entsteht das Natriumsalz, welches aber sofort durch

[1]) Ber. 1891, 3154.

das überschüssige Alkali zersetzt wird. Mit Orthodiaminen reagirt die Verbindung leicht und glatt schon in der Kälte unter Bildung der entsprechenden Azinsulfosäuren. Durch Behandeln mit schwefliger Säure wird das Ammoniumsalz zu dem *Ammoniumsalz der β-Naphtohydrochinonsulfosäure*, $C_{10}H_5(OH)_2SO_3NH_4$, reducirt, welches schneeweifse, in Wasser äufserst leicht lösliche Blättchen bildet. Die Substanz ist ferner äufserst reactionsfähig, Alkalien färben ihre wässerige Lösung tief gelb, Ammoniak bei Luftzutritt tief braun, Silbersalze werden davon sofort reducirt. Verdünnte Salpetersäure wirkt auffallender Weise nicht auf sie reducirend, erst beim spec. Gewichte 1,2 beginnt die Rückbildung des Chinons. Mit Paradiaminen gemeinsam oxydirt, liefert die Verbindung violettrothe *Farbstoffe* aus der Gruppe der Indophenole. Diese Naphtohydrochinonsulfosäure reagirt (ebenso wie das *β*-Naphtohydrochinon selbst) mit Diazoverbindungen; sie liefert dabei Farbstoffe aus der Gruppe der Azokörper. — Ganz ebenso wie die Amido-*β*-naphtol-*β*-sulfosäure lassen sich auch die anderen Amidonaphtolsulfosäuren in die zugehörigen Chinone und Hydrochinone überführen. Das der *β-Naphtol-α-sulfosäure* entsprechende Chinon ist so löslich, dafs es in fester Form noch nicht erhalten wurde. Die den *α*- und *β-Disulfosäuren*, sowie den *γ*- und *δ-Monosulfosäuren des β-Naphtols* entsprechenden Chinone wurden in Form gelber Krystalle erhalten, welche obigem *β*-Derivate sehr ähnlich sind. Alle diese Verbindungen werden durch schweflige Säure zu Hydrochinonderivaten reducirt.

R. E. Schmidt[1]) veröffentlichte *Beiträge zur Kenntnifs der Alizarinsulfosäuren und der Ueberführung der Anthrachinon-α- und -β-disulfosäure in Flavo- und Anthrapurpurin.* Er wies darauf hin, dafs die bei der oxydirenden Natronschmelze der Anthrachinon-*α*- und *β*-disulfosäure zu Flavo- resp. Anthrapurpurin entstehenden Zwischenproducte, welche von Gräbe und Liebermann[2]) als Oxyanthrachinonsulfosäure aufgefafst und später von v. Perger[3]) genauer untersucht sind, als

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 43, 232. — [2]) JB. f. 1871, 683. — [3]) JB. f. 1878, 658 ff.

Alizarinsulfosäuren aufzufassen sind. Bei der Einwirkung von 5 bis 10 Mol. Schwefelsäureanhydrid in Form einer rauchenden Schwefelsäure von 25 bis 30 Proc. Anhydridgehalt auf Alizarin oder die gewöhnliche Alizarinsulfosäure wirkt die Schwefelsäure, neben der Bildung von Alizarindisulfosäure, auch esterbildend unter Entstehung des Schwefelsäureesters der Alizarindisulfosäure, welcher durch Kochen der sauren Lösung leicht zersetzt wird. Die so erhaltene *Alizarindisulfosäure* läfst sich im Gegensatz zu den Alizarinmonosulfosäuren durch Kochsalz nicht ausfällen, wohl aber durch Chlorkalium. Mit Thonerde vorgebeizte Wolle färbt sie blauroth an. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 180° wird davon eine Sulfogruppe glatt abgespalten und man erhält ein Gemenge zweier isomerer *Alizarinmonosulfosäuren*, welche identisch sind mit den bei der oxydirenden Natronschmelze der Anthrachinon-α- und -β-disulfosäure entstehenden Zwischenproducten. Bei der Kalischmelze geht das so erhaltene Sulfosäuregemenge glatt in ein Gemenge von annähernd gleichen Theilen *Flavo-* und *Anthrapurpurin* über. — Die *Alizarinmonosulfosäuren* lassen sich ähnlich wie das Alizarin nitriren und die so entstandenen *Nitrosulfosäuren* in Alizarinblausulfosäuren überführen. Die beiden in Wasser leicht löslichen Nitrosulfosäuren bilden, ähnlich wie das β-Nitroalizarin (Alizarinorange), in Alkalilauge schwer lösliche Natriumsalze, und die damit erzielten Färbungen stehen in der Mitte zwischen Alizarinorange und der gewöhnlichen Alizarinsulfosäure. Die Amidosulfosäuren sind in Wasser sehr schwer löslich und färben, im Gegensatz zu β-Amidoalizarin, gebeizte Wolle sehr kräftig an. Die beiden hieraus erhaltenen *Alizarinblausulfosäuren* sind in Wasser ebenfalls kaum löslich und drucken, im Gegensatz zu Alizarinblau, Baumwolle ohne Beihülfe von Alkalidisulfit. Schliefslich weist Schmidt auf die immer noch in der Litteratur sich vorfindende falsche Angabe hin, wonach Flavo- und Anthrapurpurin durch Oxydation der intermediär gebildeten Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure entstehen, während es doch feststeht, dafs Anthraflavinsäure durch noch so energisches Schmelzen mit Alkalien und Sauerstoff abgebenden Mitteln nicht weiter verändert wird, sie also

nicht als Zwischen-, sondern als Nebenproduct auftritt. Der Reactionsverlauf ist vielmehr derart, dafs aus den Anthrachinondisulfosäuren bei der oxydirenden Natronschmelze sich zuerst Monooxyanthrachinonsulfosäuren bilden, deren Isolirung bisher noch nicht gelungen. Diese werden dann zum gröfsten Theil direct zu den oben besprochenen Zwischenproducten, den Alizarinsulfosäuren, oxydirt, zugleich aber zum kleineren Theile durch directen Austausch der zweiten Sulfogruppe durch Hydroxyl in nicht färbende Dioxyanthrachinone verwandelt, von denen die Anthraflavinsäure wenigstens nicht weiter verändert wird. — Bemerkenswerth ist noch das der Anthraflavinsäure ganz entgegengesetzte Verhalten des *m-Oxyanthrachinons* bei der oxydirenden Natronschmelze, welches letztere dabei leicht und quantitativ in Alizarin übergeht.

Organometallverbindungen.

H. Moissan[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Eigenschaften und Darstellung von Fluoräthyl.* Zur Darstellung von letzterem liefs Er wasserfreies Fluorsilber im Ueberschufs auf Jodäthyl in der Kälte einwirken, eine Methode, welche ebenfalls zur Darstellung von Fluormethyl, Fluorpropyl, Fluorisopropyl, Fluorisobutyl und Fluoramyl dienen kann. Das so erhaltene *Fluoräthyl* bildet ein farbloses Gas von angenehmem, ätherischem Geruch, welches unter normalem Druck sich bei — 32° verflüssigt. Sein Siedepunkt liegt also unter dem des Chlor-, Brom- und Jodäthyls. In dem Cailletet'schen Apparate läfst sich das Fluoräthyl bei 19° und unter einem Druck von acht Atmosphären verflüssigen; es bildet unter diesen Verhältnissen eine farblose Flüssigkeit, welche das Glas nicht angreift sowie kleine Mengen von Schwefel, Phosphor und Fetten löst. Durch Erhöhung des Druckes kann man das Fluoräthyl auch in den festen Zustand

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 19, 266.

überführen, worin es eine weiſse, schneeige Masse vorstellt. Die Dichtigkeit des Fluoräthyls ist 1,70, gegen berechnet 1,684. Die Verbindung löst sich in einer groſsen Anzahl von Flüssigkeiten. So löst luftfreies Wasser dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur in beträchtlicher Menge. 100 ccm Wasser absorbiren bei 14° 198 ccm Gas; 100 ccm Jodäthyl lösen 1480 ccm Fluoräthyl. Bromäthyl, Aether und wasserfreier Alkohol lösen ebenfalls beträchtliche Mengen desselben; auch Schwefelsäure absorbirt Fluoräthyl. Durch Erwärmung läſst sich die Substanz wieder leicht aus den Flüssigkeiten austreiben. Unter der Einwirkung von schwachen Inductionsfunken vergröſsert sich das Volum des Fluoräthyls bedeutend mit Bildung von Fluorwasserstoffsäure, Aethylen, geringen Mengen von Acetylen und Abscheidung von Kohle. Unter der Einwirkung starker Inductionsfunken scheidet sich Kohle ab und es bilden sich Acetylen, Aethylen, Propylen etc. Auch beim Durchleiten von Fluoräthyl durch ein zur dunklen Rothgluth erhitztes Platinrohr erhält man Fluorwasserstoffsäure und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Das Fluoräthyl ist ein brennbares Gas, es brennt mit blauer Flamme unter Fluorwasserstoffdampfentwickelung. Spuren von Chloräthyl oder Chlormethyl färben die Flamme grün. In Sauerstoff brennt die Verbindung mit weiſser Flamme unter Hinterlassung von Spuren von Kohle. Mit verdünnter Alkalilauge im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, zersetzt sich das Fluoräthyl in Fluoralkali, Alkohol und Aether. Chlor reagirt nicht auf dasselbe, dagegen macht Fluoräthyl Chlor aus Chloräthyl frei. Hiernach ersetzt Fluor das Chlor ebenso in seinen organischen wie in seinen Metallverbindungen. Das Fluoräthyl besitzt nicht, wie das Chloräthyl, anästhetische Eigenschaften. — Analog erhält man ferner durch Einwirkung von Fluorsilber auf Jodmethyl, -äthyl, -propyl, -butyl und -amyl leicht die entsprechenden *Fluorester* und ähneln die so erhaltenen fluorirten Ester den chlorirten Körpern. Sie besitzen eine gröſsere Stabilität und lassen sich auch schwerer verseifen wie jene. Der Siedepunkt des Fluoräthyls (— 32°) liegt weit unter dem des Chloräthyls (+ 12°), des Bromäthyls (+ 38,8°), und des Jodäthyls (+ 72°). Diese Differenz in den Siedepunkten,

welche bei Fluor und Chlor circa 42° beträgt, setzt sich auch in den Siedepunkten der anderen Verbindungen derselben Reihe fort. So siedet *Fluorpropyl* bei + 2° und Chlorpropyl bei + 45°, *Fluorisopropyl* bei — 5° und Chlorisopropyl bei + 36°. Vom Methyl anfangend sind die fluorirten Ester bis zum Fluorbutyl gasförmig. Ersetzt Fluor das Chlor im Molekül, so erniedrigt es hiernach bedeutend den Siedepunkt der Verbindung.

H. N. Stokes[1]) veröffentlichte eine Notiz über die *Darstellung eines Silicophosphorylchlorids.* Wird der Orthokieselsäure-Aethyläther, $Si(OC_2H_5)_4$, mit Phosphoroxychlorid im Ueberschufs auf 180° erhitzt, so erhält man nach der Gleichung $Si(OC_2H_5)_4 + 2POCl_3 = SiP_2O_6Cl_2 + 4C_2H_5Cl$ Aethylchlorid und *Siliciumphosphorylchlorid*, welches einen weifsen, festen, amorphen, in Wasser und Alkohol löslichen Körper vorstellt und wahrscheinlich die Zusammensetzung $SiO=(-OPOCl-, -OPOCl-)=O$ hat. Aus diesem Chlorid die Silicophosphorsäure resp. deren Salze zu erhalten, gelang nicht, da das Chlorid durch Wasser in Kieselsäure und Phosphorsäure zersetzt wird. Phosphorpentachlorid wandelt das Chlorid nach der Gleichung $SiP_2O_6Cl_2 + 4PCl_5 = SiCl_4 + 6POCl_3$ in Siliciumtetrachlorid und Phosphoroxychlorid um. — Die Chlorhydrine der Orthokieselsäure werden nach den Gleichungen: I. $4SiCl_3(OC_2H_5) + 2POCl_3 = 3SiCl_4 + SiP_2O_6Cl_2 + 4C_2H_5Cl$; II. $4SiCl_2(OC_2H_5)_2 + 4POCl_3 = 2SiCl_4 + 2SiP_2O_6Cl_2 + 8C_2H_5Cl$; III. $4SiCl(OC_2H_5)_3 + 6POCl_3 = SiCl_4 + 3SiP_2O_6Cl_2 + 12C_2H_5Cl$ in ganz analoger Weise zersetzt. — Hexaäthylsilicat, $Si_2O(OC_2H_5)_6$, wirkt auf Phosphoroxychlorid ähnlich, indem ein *Silicophosphorylchlorid* von ähnlichen Eigenschaften, aber verschiedener Constitution entsteht. Dasselbe ist löslich in Wasser und Alkohol und giebt mit Phosphorpentachlorid, auf 180° erhitzt, Siliciumtetrachlorid nebst Phosphoroxychlorid. Die Chlorhydrine der Dikieselsäure von der allgemeinen Formel $Si_2O\equiv[-Cl_x, (-OC_2H_5)_{5x}]$ geben mit Phosphoroxychlorid nicht Siliciumphosphorylchlorid und das Oxychlorid Si_2OCl_6, sondern ein Gemisch von löslichem Silicophos-

[1]) Washington chem. soc. bull. 1891, Nr. 6, 41.

phorylchlorid, Kieselsäure und Siliciumtetrachlorid, da nach der Gleichung $2 Si_2 O Cl_6 = Si O_2 + 3 Si Cl_4$ das Oxychlorid, wenn es überhaupt gebildet wird, sich gleich in Kieselsäure und Siliciumtetrachlorid zersetzt.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

Letts und R. F. Blake[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Benzylphosphine und ihre Derivate.* Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Jodphosphonium in Gegenwart von Zinkoxyd erhält man die besten Ausbeuten an Benzylphosphin, wenn man das Gemenge im Rohre nur auf 120° erhitzt. Das so gewonnene *Benzylphosphin* giebt mit den Halogenwasserstoffsäuren schöne krystallisirte Verbindungen, welche in einer Atmosphäre der betreffenden Säure unzersetzt sublimirt werden können. In Benzol und den concentrirten wässerigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren sind die Verbindungen schwer löslich; Wasser zersetzt jedoch dieselben. Unter dem Einflusse der Luft oxydirt sich Benzylphosphin zu Phosphorsäure, Benzylphosphinsäure und Benzylphosphosäure. Brom wirkte auf das rohe Oxydationsproduct je nach den Versuchsbedingungen verschieden, indem einmal eine *Verbindung* $(C_7 H_7)_3 P_2 Br_2 H_3 O_7$, ein anderes Mal eine bei 176° schmelzende *Säure*, $C_{26} H_{24} P_2 O_5$, deren Baryumsalz mit 4 Mol. Wasser krystallisirt, erhalten wurde. Schwefel löst sich unter heftiger Schwefelwasserstoffentwickelung in Benzylphosphin auf, indem wahrscheinlich *Pyrobenzylthiophosphinsäure*, $(C_7H_7)_2P_2S_5H_2$, entsteht. Wässerige Schwefelbaryumlösung wirkt auf das Reactionsproduct unter Entstehung eines *Salzes*, $(C_7 H_7)_2 P_2 S_3 O_2 Ba . 2 H_2O$, während durch Barytwasser ein zweites $C_7 H_7 P O_2 S Ba . H_2 O$ gebildet wird, welches in heißsem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. Die in Freiheit gesetzte entsprechende Säure spaltet sofort Schwefelwasserstoff ab. — Entgegen dem bisher allgemein

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 365; siehe auch JB. f. 1890, 2029 ff.

beobachteten Reactionsverlaufe wurde erwiesen, daſs bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Jodphosphonium und Zinkoxyd neben Benzylphosphin nicht nur Dibenzylphosphin, sondern auch *Tribenzylphosphin* und wahrscheinlich auch *Tetrabenzylphosphoniumjodid* entsteht. Neben diesen Reactionsproducten wurden noch kleine Mengen Mono- und Dibenzylphosphinsäure und Benzylphosphosäure aufgefunden; auſserdem lieſs sich aus dem nach dem Behandeln des vom Benzylphosphin befreiten Reactionsproductes mit Kali verbleibenden Harze durch viel heiſses Wasser ein *Körper* ausziehen, der bei 111° schmilzt, mit Jodcadmium eine Doppelverbindung giebt und vielleicht die Zusammensetzung $(C_7H_7)_2HPO$ besitzt. Beim Behandeln des das secundäre und tertiäre Phosphin enthaltenden Oeles mit Aether bleibt neben Tribenzylphosphinoxyd, welches durch siedenden Alkohol entfernt werden kann, ein bei 276 bis 277° schmelzender Körper ungelöst zurück, welcher aus Eisessig krystallisirt und die Zusammensetzung $(C_7H_7)_3PO_2$ besitzt. *Di-* und *Tribenzylphosphin* entstehen auch durch Einwirkung von Benzyljodid auf Benzylphosphin, und zwar ist bei gewöhnlicher Temperatur Dibenzylphosphin das Hauptproduct der Reaction. Benzylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf jenes nicht ein, bei gesteigerter Temperatur entsteht fast nur Tribenzylphosphin und Tetrabenzylphosphoniumchlorid. *Dibenzylphosphin* ist eine ölige, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit; *Tribenzylphosphin* krystallisirt aus Alkohol in quadratischen Platten. Mit gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren vereinigen sich beide Phosphine zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Das Tribenzylphosphin bildet ferner ein bei 276° schmelzendes *Sulfid* und ein bei 256,5° schmelzendes *Selenid*. Löst man 40 Thle. Phosphor und 68 Thle. Jod in Schwefelkohlenstoff, destillirt danach den letzteren vollkommen ab und läſst in einer Kohlensäureatmosphäre zu der erhaltenen Phosphormischung Benzylalkohol tropfen, so geht unter starker Wärmeentwickelung eine stürmische Reaction vor sich. Als Ergebniſs derselben konnten alle Oxydationsproducte von Mono-, Di- und Tribenzylphosphin nachgewiesen werden, nämlich: Phosphorsäure,

phosphorige Säure, Benzylphosphinsäure, Benzylphosphorsäure, Dibenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd; daneben wird in erheblicher Menge Toluol abgespalten. Die Reaction entspricht anscheinend derjenigen von Wasser auf Phosphormischung, wobei Jodphosphonium, Phosphor und Phosphorsäure entstehen. Bei einem Versuch, bei welchem der Reactionsverlauf besonders gemäfsigt und überschüssige Phosphormischung angewendet wurde, konnte auch Tetrabenzylphosphoniumjodid erhalten werden. Als Reductionsproduct tritt ferner Jodwasserstoffsäure in grofsen Mengen auf. Diese Reaction scheint auch auf andere Alkohole anwendbar zu sein. — *Benzylphosphinsäure* wird aus dem rohen Oxydationsproducte des Benzylphosphins dadurch abgeschieden, dafs man Phosphorsäure und Benzylphosphorsäure in Gestalt ihrer Blei- resp. Baryumsalze entfernt und aus den Mutterlaugen die Benzylphosphinsäure in Freiheit setzt. Die letztere ist eine syrupartige, nicht krystallisirende Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und beim Erhitzen sich nach der Gleichung $3(C_7H_7{-}H_2PO_2) = 2C_7H_7H_2PO_3 + C_7H_7PH_2$ zersetzt. Von ihren Salzen wurde das *Baryumsalz*, $(C_7H_7HPO_2)_2Ba.4H_2O$, das *Calciumsalz*, $(C_7H_7HPO_2)_2Ca.H_2O$, das *Magnesiumsalz*, $(C_7H_7HPO_2)_2Mg.5H_2O$, das *Zinksalz*, $(C_7H_7HPO_2)_2Zn$, das *Cadmiumsalz*, $(C_7H_7HPO_2)_2Cd$ und das *Bleisalz*, $2[(C_7H_7HPO_2)_2Pb].H_2O$, analysirt. Kupferacetat scheidet aus einer concentrirten Lösung eines benzylphosphinsauren Salzes unreines benzylphosphinsaures Kupfer als hellgrünen Niederschlag aus. — *Benzylphosphosäure* entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Benzylphosphin, sowie als Nebenproduct bei der Darstellung des letzteren. In reichlicher Menge wird sie bei der Einwirkung von Benzylphosphin auf Phosphormischung gewonnen. Die Säure löst sich leicht in Wasser wie Alkohol und schmilzt bei 169 bis 169,5°. Von ihren Salzen wurden die *Baryumsalze*, $C_7H_7PO_3Ba.2H_2O$ und $(C_7H_7HPO_3)_2Ba.3H_2O$, das *Calciumsalz*, $C_7H_7PO_3Ca.H_2O$, das *Magnesiumsalz*, $C_7H_7PO_3Mg.H_2O$, das *Zinksalz*, $C_7H_7PO_3Zn.H_2O$, das *Cadmiumsalz*, $C_7H_7PO_3Cd.H_2O$, das *Bleisalz*, $C_7H_7PO_3Pb.H_2O$, das *Kupfersalz*, $C_7H_7PO_3Cu.H_2O$, und das *Kaliumsalz*, $C_7H_7PO_3K_2.H_2O$,

analysirt. Von diesen Salzen ist das neutrale Baryumsalz dadurch besonders charakterisirt, daſs es in heiſsem Wasser sehr viel weniger löslich ist, als in kaltem. Bei vorsichtigem Erhitzen giebt die Benzylphosphosäure die entsprechende *Pyrobenzylphosphosäure*, welche in Wasser weniger löslich ist, als jene und ein in langen Nadeln mit 3 Mol. Wasser krystallisirendes, schwer lösliches Baryumsalz liefert. Mit phosphoriger Säure erhitzt, geht die Benzylphosphosäure in Benzylphosphin über, das, ähnlich wie phosphorige Säure, für sich erhitzt, Phosphorwasserstoff liefert. — *Dibenzylphosphinsäure* entsteht bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf Phosphormischung in reichlicher Menge; es wird dem Reactionsproducte durch Auskochen mit Wasser entzogen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Säure in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche bei 192° schmelzen. Aus der Mutterlauge erhält man noch obige Benzylphosphosäure und Benzylphosphinsäure, welche auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze leicht zu trennen sind. Von Salzen der Dibenzylphosphinsäure wurde das *Baryumsalz*, $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Ba . 8H_2O$, das *Calciumsalz*, $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Ca . 8H_2O$, das *Magnesiumsalz*, $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Mg . 3H_2O$, das *Cadmiumsalz*, $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Cd$, das *Kupfersalz*, $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Cu$, das *Silbersalz*, $[(C_7H_7)_2PO_2Ag$, das *Natriumsalz*, $2[(C_7H_7)_2PO_2Na] . 7H_2O$, das *Kaliumsalz*, $2[(C_7H_7)_2PO_2K] . 7H_2O$, und das *Ammoniumsalz*, $[(C_7H_7)_2PO_2NH_4 . 7H_2O$, analysirt. Beim Erhitzen der Säure destillirt der gröſsere Theil derselben unzersetzt über, ein anderer jedoch zersetzt sich nach der Gleichung $2(C_7H_7)_2HPO_2 = (C_7H_7)_3PO + HPO_3 + C_7H_8$; der Rest verkohlt. — Die Lösungen von *Tribenzylphosphinoxyd* in Eisessig liefern auf Zusatz von solchen der Halogene in demselben Mittel krystallisirte, leicht zersetzliche Verbindungen. Ob dem derart bereiteten *Bromid* die Formel $7(C_7H_7)_3PO . 5Br_2$ oder $5(C_7H_7)_3PO . 4Br_2$ zukommt, konnte durch die Analyse nicht entschieden werden. Das *Jodid* ist nach der Formel $7(C_7H_7)_3PO . 5J_2$ zusammengesetzt. Durch Einleiten von trockenen, gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren in die eisessigsaure Lösung des Tribenzylphosphinoxyds erhält man unbeständige Additionsverbindungen; das *Chlorhydrat* entsteht beim Ueberleiten von

Salzsäuregas über das trockene Oxyd; es scheint die Formel $4(C_7H_7)_3PO.3HCl$ zu besitzen. Ein *Bromhydrat* von constanter Zusammensetzung wurde nicht erhalten. Die Analysen des *Jodhydrates* stimmen auf die Formel $3(C_7H_7)_3PO.2HJ$. Durch schmelzendes Kali wird Tribenzylphosphinoxyd nach der Gleichung $(C_7H_7)_3PO + KOH = (C_7H_7)_2PO_2K + C_7H_8$ zersetzt.

A. Knop [1]) hat das bei 153,5° schmelzende *Triamidotriphenyl-p-phosphinsulfid*, $C_{18}H_{18}N_3PS$, krystallographisch untersucht. Die Substanz ist dimorph; ihre erste Modification krystallisirt asymmetrisch. Die farblosen, durchsichtigen, tafelförmigen Krystalle derselben zeigen nur drei Formen, von denen die vorherrschende vom Obigen als (001) 0 *P*, die beiden anderen als Hemiprismen (110) ∞*P'*, und (1$\bar{1}$0) ∞'*P* angenommen wurden. Die Messung der Winkel ergab für (110):(001) = 91° 59'; für (1$\bar{1}$0):(001) = 79° 21'; für (110):(1$\bar{1}$0) = 48° 36½'. Die Auslöschung auf der Basis ist nahezu diagonal. Am Rande des Gesichtsfeldes sieht man durch (001) eine optische Axe austreten. Die zweite Modification krystallisirt monosymmetrisch. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c$ = 0,71081 : 1 : 0,81770; der Winkel β beträgt 101° 28'. Beobachtete Formen sind: (100) ∞*P̄*∞, (100) ∞*P*, (001) 0 *P*, (011) *P̄*∞ und ein positives Hemidoma, dessen Zeichen nicht bestimmt wurde. Die Krystalle bilden dicke, in der Richtung der c-Axe verlängerte Tafeln nach dem Orthopinakoïd. Aus reinem Eisessig erhaltene Krystalle weisen nur die drei oben zuerst genannten Formen auf, während die aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol gewonnenen vielmehr auſserdem die Domen zeigten. Unter den letzteren kommen nach Knop solche mit hemimorpher Ausbildung nach der Verticalaxe vor; dieselben haben am einen Ende die Basis, am anderen die Domen entwickelt. Die gemessenen Winkel sind: (110) : (1$\bar{1}$0) = 69° 44'; (011):(0$\bar{1}$1) = 77° 25'; (110):(011) = 80° 37'; (100) :(011) = 78° 33'. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Von den beiden Modificationen ist die zuerst beschriebene asymmetrische die labile, die zweite die stabile. Die erstere entsteht, wenn man

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 622 (Ausz.).

die Substanz aus heifsem Alkohol durch Abkühlen krystallisirt, während die letztere aus Eisessig oder einem Gemische von Eisessig und Alkohol erhalten wird. Beim Aufbewahren in einem geschlossenen Gefäfse erhält sich die labile Form längere Zeit unverändert, während sie sich leicht beim Aufbewahren in einem Raume, wo etwas Eisessig verdampft ist, in die stabile umwandelt. Auch beim Erwärmen erfolgt dies. Die Krystalle zerfallen nach Vollendung derselben in viele kleine Kryställchen der monosymmetrischen Modification.

R. Anschütz und H. Weyer[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Einwirkung von Anilin auf Arsenchlorür und Arsenbromür. Arsenanilidodichlorid*, $AsNHC_6H_5Cl_2$, wurde erhalten durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Arsentrichlorid und Anilin in trockener Aether- oder Chloroformlösung. Aus der von dem ausgeschiedenen Anilinchlorhydrat abgegossenen Lösung scheidet sich das genannte Dichlorid in gelben Krystallkrusten ab. Aus Aether einige Male umkrystallisirt, stellt es in völlig reinem Zustande gelbe, zusammenhängende Krystallkrusten oder ein gelbes Krystallpulver vor, welches bei 87 bis 88° schmilzt und in trockenem Aether und Chloroform beim Erwärmen leicht, in Benzol schwer löslich ist. An feuchter Luft zersetzt es sich sehr schnell unter Weifsfärbung und Ausstofsung von Chlorwasserstoff, indem arsenige Säure und Anilinchlorhydrat entstehen. *Arsendianilidomonochlorid*, $As(NHC_6H_5)_2Cl$, wird dargestellt durch Eintropfen einer ätherischen Lösung von Arsenchlorür (1 Mol.) in eine solche von Anilin (6 Mol.) in trockenem Aether. Es krystallisirt in klaren, anscheinend rhombischen Krystallen, die an der Luft sofort trübe werden. In kaltem Aether und Chloroform ist es fast, in Benzol ganz unlöslich, in heifsem Aether, Chloroform und Xylol etwas leichter, leicht löslich in Anilin. Es schmilzt bei 127 bis 128° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen unter Schwärzung und Abspaltung von Anilin zersetzt. Gegen Feuchtigkeit ist die Verbindung empfindlich, wenn auch nicht so sehr, wie das Arsen-

[1]) Ann. Chem. 261, 279.

anilidodichlorid. Sie wird von Wasser in der Wärme sehr rasch, von Alkalien schon in der Kälte zersetzt. Sie läfst sich auch durch Einwirkung von Arsenanilidodichlorid auf Anilin erhalten. — *Arsenanilidodibromid*, $AsNHC_6H_5Br_2$, wird in analoger Weise wie die Chlorverbindung gewonnen. Es stellt nach öfterem Umkrystallisiren aus trockenem Aether intensiv gelbe, bei 111 bis 112° schmelzende, zusammenhängende Kryställchen vor. In Aether und Chloroform ist es etwas schwerer löslich und gegen Feuchtigkeit noch empfindlicher als das Chlorid. Durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf das Dibromid wurden Ester der monoanilidoarsenigen Säure erhalten. *Arsenanilidodimethyläther*, $(CH_3O)_2AsNHC_6H_5$, derart bereitet, bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich beim längeren Stehen gelb färbt. Unter etwa 12 mm Druck siedet der Ester unzersetzt bei 55°, unter gewöhnlichem Luftdruck mit geringer Zersetzung bei 159 bis 162°. — *Arsenanilidodiäthyläther*, $(C_2H_5O)_2AsNHC_6H_5$, siedet unter etwa 12 mm Druck unzersetzt bei 78°, unter gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung bei 178 bis 181°. Gegen Wasser sind diese Ester ebenfalls ungemein empfindlich, und zwar zerfallen sie in Alkohol, Anilin und Arsenigsäureanhydrid. — *Arsenanilidomonobromid*, $As(NHC_6H_5)_2Br$, der Chlorverbindung analog dargestellt, bildet wohlausgebildete, anscheinend rhombische Krystalle, die anfangs klar und durchsichtig, an der Luft rasch trübe werden. Beim Liegen am Licht färbt es sich röthlich, zersetzt sich beim Erhitzen auf 170 bis 180° und ist in Aether wie Chloroform schwer löslich, in Benzol unlöslich. Durch Wasser und Alkalilösungen wird es ebenso verändert wie die entsprechende Chlorverbindung. — Aus den Versuchen geht hervor, dafs Anilin sich mit Arsenchlorür und Arsenbromür nicht, wie mit vielen Metallchloriden, additionell verbindet, sondern sich mit diesen Körpern umsetzt, ähnlich wie mit den Chloriden mehrbasischer Säuren. Zunächst entstehen Arsenanilidodichlorid und -dibromid. Diese Substanzen verwandeln sich leicht mit überschüssigem Anilin in Arsendianilidomonochlorid und Arsendianilidomonobromid. Die letzteren Verbindungen entstehen auch sofort durch Einwirkung von Arsentrichlorid und Arsentribromid

auf überschüssiges Anilin. Das dritte Halogenatom wird aber unter den von Anschütz und Weyer eingehaltenen Reactionsbedingungen nicht durch den Anilinrest ersetzt. — Zum Schlufs führten die Genannten einige Siedepunktsbestimmungen aus unter vermindertem Druck und verglichen die Resultate mit den Siedepunkten bei 760 mm, die Sie für die Halogenverbindungen von Arsen, Antimon, Wismuth und Phosphor bestimmten:

I. Chloride.

	11 mm	760 mm
$AsCl_3$	25°	133°
$SbCl_3$	102°	233°
$BiCl_3$	264°	über 360°

II. Bromide.

	11 mm	760 mm
PBr_3	57°	175°
$AsBr_3$	89°	220°
$SbBr_3$	143°	275°
$BiBr_3$	278°	über 360°

Alkaloïde; Bitterstoffe.

a) Alkaloïde.

R. Wolffenstein hat Pictet's Werk über *die Pflanzenalkaloïde und ihre chemische Constitution* [1]) in deutscher, den Fortschritten der Wissenschaft entsprechend erweiterter Bearbeitung herausgegeben [2]).

G. Campani und S. Grimaldi [3]) haben, in Weiterführung Ihrer früheren Arbeiten [4]), *Lupinidin* [5]) *aus* den Samen *der weifsen Lupine* [4]) gewonnen, wobei Sie in folgender Weise verfuhren: Das grob gemahlene Material wurde mit 70 procentigem, salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, der Auszug eingedampft, der

---

[1]) JB. f. 1888, 2236. — [2]) Berlin, Springer. — [3]) Gazz. chim. ital. 21 a, 432 bis 437; Ann. chim. farm. [4] 13, 226 bis 231. — [4]) JB. f. 1881, 1015; f. 1888, 2366, 2368 f. — [5]) Vgl. JB. f. 1886, 1696; f. 1888, 2368.

Rückstand mit Alkali übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung der Alkaloïdgehalt durch sehr verdünnte Salzsäure nochmals entzogen, die Behandlung mit Alkali und Aether wiederholt, der beim Verdunsten des letzteren bleibende Rückstand aus salzsaurer Lösung mit Phosphormolybdänsäure gefällt, der Niederschlag mit Baryt zerlegt, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, zur Trockne gebracht und die Masse mit absolutem Alkohol erschöpft, der beim Verdampfen eine ölige Alkaloïdabscheidung hinterliefs. Aus dieser wurde das Lupinidin als *Platindoppelsalz* isolirt; dasselbe fiel zunächst amorph aus, wandelte sich aber nach und nach in Warzen von orangerother Farbe um, welche die Zusammensetzung $(C_8H_{15}N)_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$ zeigten. Hieraus abgeschieden, bildete das Lupinidin ein hell citronengelbes Oel von durchdringendem, an Coniin erinnernden Geruch, bitterem und scharfen Geschmack, von stark alkalischer Reaction. In Wasser löste es sich nur trübe auf. An der Luft wurde es dickflüssiger und dunkler, während es, in eine Glasröhre eingeschlossen, sich nach einigen Tagen mit weifsen, nadelförmigen Krystallen durchsetzte; diese sind die Obigen, im Anschlufs an Baumert (JB. f. 1886, 1696), geneigt, als ein *Lupinidinhydrat* zu betrachten[1]. — Die physiologische Wirkung des Lupinidins war nach Versuchen von Bufalini im Wesentlichen dieselbe, wie die schon früher an unreinen Alkaloïdpräparaten aus Lupinus albus (JB. f. 1881, 1015) beobachtete[2] [3].

A. Ladenburg und G. Adam[4] haben ein *neues Alkaloïd aus Conium maculatum* untersucht, welches in der Fabrik von E. Merck zu Darmstadt entdeckt worden war. Das Ihnen zugesandte Präparat stellte ein weifses Pulver vor, das sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löste. Durch Destillation

---

[1]) Welches sich zum Lupinidin etwa so verhalte, wie das „Conydrin, $(C_8H_{17}N . H_2O)$“, zum Coniin. — Dieses Mifsverständnifs zeigt, dafs es gut wäre, statt des Wertheim'schen Namens Conydrin die von Hofmann (JB. f. 1885, 1684) vorgeschlagene Bezeichnung „Conoxin“ allgemein anzunehmen. (*C. L.*) Vgl. folgendes Referat. — [2]) Vgl. ferner Raimondi, JB. f. 1890, 2286. — [3]) Ueber *Lupanin* vgl. diesen JB., weiter unten. — [4]) Ber. 1891, 1671 bis 1676.

oder durch Umkrystallisirung aus Toluol gereinigt, zeigte es die Zusammensetzung $C_8H_{17}NO$, war also isomer mit Con(h)ydrin (Conoxin) und wurde deshalb *Pseudocon(h)ydrin* genannt. (Richtiger wäre vielleicht die Bezeichnung *Pseudoconoxin* gewesen.) Es schmolz bei 100 bis 102°, sublimirte aber schon vorher in Nadeln; der Siedepunkt lag bei 229 bis 231° (uncorr.), das Destillat erstarrte sofort krystallinisch. In 8procentiger Lösung ergab es $[\alpha]_D = +$ (?) 4,30°. Es reagirte stark alkalisch. Dessen *Hydrochlorid*, $C_8H_{17}NO.HCl$, bildete farblose, etwas hygroskopische Krystalle; das *Hydrobromid*, $C_8H_{17}NO.HBr$, luftbeständige Tafeln; das diesem ähnliche *Hydrojodid* färbte sich an der Luft braun und lieferte beim Eindampfen der sauren Lösung ein schwarzes *Perjodid*. Das Platin- und das Golddoppelsalz konnten nicht krystallisirt gewonnen werden. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Natriumnitrit schied sich ein öliges *Nitrosamin* ab. — Durch Erhitzen des Pseudoconydrins mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 150° wurde das *Hydrojodid einer Jodbase*, $C_8H_{16}JN.HJ$, gewonnen, welches sich in warzenförmigen, farblosen Krystallen absetzte und, nach vorheriger Dunkelfärbung, bei 155° schmolz. Durch Reduction wurde daraus eine *flüchtige Base* erhalten, die aber noch nicht näher untersucht werden konnte. Auch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure lieferte das Pseudoconydrin eine leicht flüchtige Base. — Das Pseudoconydrin gehört jedenfalls, wie das Conydrin, zu den sogenannten Alkinen; und es könnte vielleicht, nach der Aehnlichkeit mit dem *α-Pipecolylmethylalkin* [1]), $C_5H_9(CH_2{-}CHOH{-}CH_3)NH$, das eine *α-Piperidyläthylalkin*, $C_5H_9(CHOH{-}CH_2{-}CH_3)NH$, das andere *α-Lupetidylalkin*, $C_5H_9(CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH)NH$; sein. — Behufs Gewinnung des letzteren Alkins wurde zunächst durch Erhitzen von α-Aethylpyridin mit Formaldehyd in wässeriger Lösung auf 160° *α-Lutidylalkin*, $C_5H_4(CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH)N$, dargestellt; dasselbe siedete unter 17 mm Druck bei 128 bis 131°, war in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich und gab ein leicht lösliches, undeutlich krystallisirtes *Platinsalz*, $(C_8H_{11}NO)_2.H_2PtCl_6$,

---

1) JB. f. 1889, 822.

vom Schmelzpunkte 142°, sowie ein schwer lösliches, ebenfalls uncharakteristisch krystallisirendes *Goldsalz*, $C_8H_{11}NO.HAuCl_4$. Durch Reduction dieser Pyridinbase mit Natrium und Alkohol wurde das *α-Lupetidylalkin* erhalten. Dasselbe, $C_8H_{17}NO$, war aber flüssig und konnte weder mittelst eines Körnchens Conydrin, noch mit Pseudoconydrin zum Erstarren gebracht werden; erst in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether krystallisirte es, um aber schon weit unter 0° wieder zu schmelzen. Sein Siedepunkt lag bei 232 bis 234°; der Geruch erinnerte sehr an Pseudoconydrin. Weder das Hydrochlorid, noch das Hydrojodid krystallisirten; das *Hydrobromid* schied sich langsam in federförmigen, sehr zerfliefslichen Kryställchen ab. Durch Erhitzen des Lupetidylalkins mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor konnte ein krystallisirtes Jodid nicht gewonnen werden; das Reactionsproduct gab bei der Destillation mit Kali eine *Base*, deren schwer lösliches *Goldsalz*, in Nadeln vom Schmelzpunkte 118 bis 119° krystallisirend, auf $C_8H_{15}N.HAuCl_4$ stimmende Zahlen lieferte; die Base besäfse danach die Zusammensetzung eines *Coniceïns*. — Das Lupetidyl- und das Lutidylalkin könnten übrigens ihrer Bildung nach möglicher Weise auch eine Seitenkette der Structur $CH<^{CH_2OH}_{CH_3}$ besitzen. Jedenfalls aber blieb die Constitution des Conydrins und des Pseudoconydrins nach Vorstehendem zunächst noch unaufgeklärt [1]).

A. Pinner und R. Wolffenstein [2]) erhielten aus *Nicotin* bei der Einwirkung von 2,5 procentigem Wasserstoffsuperoxyd, unter Zusatz von Platinschwamm, einen im Verlauf mehrerer Wochen krystallinisch erstarrenden Körper, $C_{10}H_{12}N_2O$. Derselbe, *Oxynicotin* genannt, war in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich, stark hygroskopisch, sowie von morchelähnlichem Geruch. Mit Wasserdampf war das Oxynicotin nicht flüchtig. Trotz schwach saurer Reaction besafs es den Charakter einer Base. Die *Salze* waren indefs meistens syrupartig, nur das

---

[1]) Nach Engler und Bauer (dieser JB., S. 1497 f.) ist das Pseudoconydrin (Pseudoconoxin) identisch mit dem α-Piperidyläthylalkin. — [2]) Ber. 1891, 61 bis 67.

Platindoppelsalz, $C_{10}H_{12}N_2O.H_2PtCl_6$, und das bei 154 bis 158° schmelzende *Pikrat*, $C_{10}H_{12}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$, krystallisirten [1]). Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat gab das Oxynicotin Nicotinsäure. Physiologisch wirkte es dem Nicotin ähnlich, jedoch viel schwächer. — Das *Pikrat des Nicotins* bildete schwer lösliche, bei 218° schmelzende Nädelchen der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$ [2]). Mit salpetriger Säure lieferte die Base keine Nitrosoverbindung. Ebensowenig gab es mit kochendem Essigsäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid und Natronlauge die betreffenden Acidylderivate. Auch vom Oxynicotin gelang es nicht, ein Benzoylderivat darzustellen.

In einer zweiten Mittheilung berichteten Dieselben [3]) des weiteren über die *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin.* Das seiner Zeit von Will [4]) aus diesen Ingredienzien erhaltene und als Nicotin(di)benzoylchlorid angesprochene Product ist nach Ihnen nur *basisch salzsaures Nicotin*, $C_{10}H_{14}N_2.HCl$, gewesen. Dagegen gewannen Sie durch 20 Minuten langes Erwärmen von (1 Mol.) Nicotin mit (2 Mol.) Benzoylchlorid auf dem Wasserbade ein syrupartiges *Nicotinmonobenzoylchlorid*, $C_{10}H_{14}N_2.C_7H_5OCl$, welches durch verdünnte Natronlauge in der Kälte nicht zersetzt wurde und sich als einsäurige Base verhielt: es gab ein krystallisirbares, bei 139° schmelzendes, schwer lösliches *Pikrat*, $C_{10}H_{14}N_2 .C_7H_5OCl.C_6H_3N_3O_7$.

Auch F. Blau [5]) hat das Studium des *Nicotins* aufgenommen. Bei der Reduction dieses Alkaloïds hatte Liebrecht [6]) ein bei 250 bis 252° siedendes *Hexahydronicotin* gewonnen, welches Er für ein Dipiperidyl hielt. Der Erstere hat nun, im Anschlufs an Seine Arbeit über $\alpha\alpha$-Dipyridyl und $\alpha\alpha$-Dipiperidyl [7]), behufs Vergleichung mit dem Hexahydronicotin, aus dem *$\alpha\beta$-Dipyridyl* [8])

---

[1]) Im Pikrat wurde der Wasserstoff stets etwas zu hoch gefunden, und in der That kommt, neueren Mittheilungen zufolge, dem Oxynicotin die H_2-reichere Formel $C_{10}H_{14}N_2O$ zu. — [2]) Es ist den Obigen offenbar entgangen, dafs schon Dreser (JB. f. 1889, 1976) ein, allerdings $C_{10}H_{14}N_2 .C_6H_3N_3O_7$ formulirtes, Nicotinpikrat dargestellt hat. — [3]) Ber. 1891, 1373 bis 1377. — [4]) JB. f. 1861, 531. — [5]) Ber. 1891, 326 bis 329. — [6]) JB. f. 1886, 1691. — [7]) JB. f. 1890, 1423. — [8]) Skraup und Vortmann, JB. f. 1882, 530.

(Siedepunkt 287 bis 288°, corr. 295,5 bis 296,5°) durch Reduction mit Natrium und erst Aethyl-, dann Amylalkohol das *αβ-Dipiperidyl* dargestellt. Dieses, $C_{10}H_{20}N_2$, siedete bei 268 bis 270° (corr.), schmolz bei ungefähr 30° und gab ein gut krystallisirendes *Golddoppelsalz* vom Schmelzpunkte 202°. Es war demnach vom Hexahydronicotin durchaus verschieden. Letzteres könnte dann nur noch ββ- oder βγ-Dipiperidyl sein (weil ja die Nicotinsäure β-Pyridincarbonsäure ist). Aus den folgenden Siedepunktsreihen:

αα-Dipyridyl	272,5°	*αα-Dipiperidyl*	259°
αβ-Dipyridyl	295,5 bis 296,5°	*αβ-Dipiperidyl*	268 bis 270°
ββ-Dipyridyl [1]	uncorr. 291 bis 292°, corr. über 296°	—	
		Hexahydronicotin	250 bis 252°
γγ-Dipyridyl	304°		

glaubt der Erstere jedoch schliefsen zu dürfen, dafs die Siedepunkte dieser beiden Dipiperidyle bedeutend über dem für das Hexahydronicotin angegebenen liegen werden. Das Nicotin würde dann gar kein Dipyridylhydroderivat vorstellen. — Auch die von Pinner und Wolffenstein in Ihrer ersten Mittheilung (S. 2090) in Betracht gezogene Formel mit condensirten Pyridinkernen scheint Ihm mit der Nicotinsäurebildung nicht wohl vereinbar. — In Uebereinstimmung mit den Genannten konnte Blau aus dem Nicotin kein Nitrosoderivat erhalten. Ebensowenig gelang die Darstellung einer Schwefelkohlenstoffverbindung.

F. B. Ahrens [2]) erhielt bei der Weiterführung Seiner Untersuchungen über das *Spartein* [3]) durch directe Oxydation desselben — genauere Angaben über die Reaction sind nicht gemacht — das *Oxyspartein*, $C_{15}H_{24}N_2O$ [4]). Durch Umwandlung in Platindoppelsalz (s. u.) gereinigt, blieb dasselbe beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Oel zurück, das zu weifsen, etwas hygroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkte 83 bis 84° erstarrte. In Wasser, Alkohol und Chloroform war es leicht löslich und reagirte stark alkalisch. Von seinen Salzen wurden beschrieben: das *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{24}N_2O . 2 HCl . x H_2O$, breite, leicht lösliche

[1]) Skraup und Vortmann, JB. f. 1883, 748. — [2]) Ber. 1891, 1095 bis 1097. — [3]) JB. f. 1888, 2236. — [4]) Ueber Dioxyspartein vgl. JB. f. 1887, 2162.

Nadeln, die gegen 50° im Krystallwasser schmolzen; das *Hydrobromid*, wasserhelle Rhomben; das *Sulfat*, lange, leicht lösliche Nadeln; das *basische Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{24}N_2O)_2 . H_2PtCl_6 . (1 + 3)H_2O$, rubinrothe Krystalle, die sich bei 209° unter Aufschäumen zersetzten; das *normale Platindoppelsalz*, $C_{15}H_{24}N_2O . H_2PtCl_6 . (1 + 1)H_2O$, aus der Mutterlauge des ersteren bei starkem Einengen in Nadeln anschiefsend, die bei 221 bis 223° unter Zersetzung schmolzen; das *Golddoppelsalz*, $C_{15}H_{24}N_2O . HAuCl_4$, fettglänzende Blättchen oder Nadeln, die sich beim Erhitzen allmählich zersetzten; das *Quecksilberdoppelsalz*, aus verdünnter Lösung in kleinen Krystallen erscheinend, die bei 52° sinterten und bei 57 bis 58° schmolzen; endlich das *Pikrat*, lange Nadeln, die nach vorheriger Sinterung bei 176 bis 178° schmolzen.

E. Jahns[1]) fand, einer dritten Mittheilung über die *Alkaloïde der Arecanufs*[2]) zufolge, dafs in dieser das früher durch Verseifung des Arecolins gewonnene *Arecaïdin* $(C_7H_{11}NO_2 . H_2O)$ auch im fertig gebildeten Zustande vorkommt. Die Trennung vom Arecaïn geschah durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure, wobei Arecaïdin in Arecolin, Arecaïn nur in das chlorwasserstoffsaure Salz verwandelt wurde. — Auf gleiche Weise liefs sich vom Arecaïdin auch ein weiteres Alkaloïd trennen, welches der Obige in verschiedenen Sorten der Nüsse an Stelle des Arecaïns auffand und nach dem altindischen Namen der Arecapalme, Guvaca, als *Guvacin* bezeichnete. Dieses, in Wasser und verdünntem Alkohol etwas schwerer als die beiden anderen krystallisirbaren Basen lösliche Alkaloïd bildete kleine, glänzende, in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol unlösliche Krystalle der Zusammensetzung $C_6H_9NO_2$, welche bei 265° sich dunkel färbten und bei 271 bis 272° unter Zersetzung schmolzen. Von den sauer reagirenden Salzen krystallisirte das in Salzsäure schwer lösliche *Hydrochlorid*, $C_6H_9NO_2 . HCl$, in flachen Prismen; das *Sulfat* in silberglänzenden Blättchen; das *Nitrat* in Prismen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_6H_9NO_2)_2 . H_2PtCl_6 . 4H_2O$, bildete sechsseitige Tafeln, die sich bei 210° dunkel färbten und dann unter

---

1) Ber. 1891, 2615 bis 2617. — 2) JB. f. 1890, 2035.

Zersetzung schmolzen; das *Golddoppelsalz*, $C_6H_9NO_2.HAuCl_4$, wurde in flachen, bei etwa 194 bis 195° schmelzenden Prismen gewonnen. — In der Arecanufs sind demnach folgende fünf Basen enthalten: *Cholin*, $C_5H_{13}NO_2$, *Guvacin*, $C_6H_9NO_2$, *Arecaïn*, $C_7H_{11}NO_2.H_2O$, *Arecaïdin*, $C_7H_{11}NO_2.H_2O$, *Arecolin*, $C_8H_{13}NO_2$ [1]).

A. Tornquist [2]) berichtete über die krystallographische Untersuchung des *Arecolinplatinchlorids*. Dessen grofse, orangerothe, wie schon erwähnt [3]), rhombische Krystalle zeigten das Axenverhältnifs 0,850:1:1,004; als vorherrschende Formen (110) und (001), daneben (100), (102), (101) und (111). Die Ebene der optischen Axen war das Brachypinakoïd.

W. Schütte [4]) brachte über Seine die *Solanaceen-Alkaloïde* betreffenden Untersuchungen, welche im vorjährigen Bericht [5]) bereits besprochen wurden, eine ausführlichere Mittheilung.

T. S. Dymond [6]) entdeckte ein als *Hyoscyamin* charakterisirtes *mydriatisches Alkaloïd* in den aus *Lactuca sativa* und *L. virosa* zur Blüthezeit bereiteten Extracten. Nach Ueberführung in das Oxalat wurde das Alkaloïd aus Chloroform krystallisirt erhalten. Sein *Golddoppelsalz* bildete glänzende, flache Nadeln vom Schmelzpunkte 159,5 bis 160° (corr.). Die Quantität, in welcher das Alkaloïd in dem Extract aus blühendem Gartenlattich vorhanden war, betrug nicht mehr als 0,02 Proc. In der jüngeren Pflanze, die ja allein als Nahrungsmittel benutzt wird, ist das Hyoscyamin, wenn überhaupt, jedenfalls nur in sehr kleiner Menge enthalten. Im Lactucarium fand es sich nicht vor. — Das Auftreten eines bisher nur in den Solanaceen nachgewiesenen Alkaloïdes in einer Pflanze aus der Familie der Compositen, die sonst überhaupt nur äufserst wenig Alkaloïde geliefert hat, erscheint gewifs sehr bemerkenswerth.

C. Liebermann [7]) berichtete über die weitere Untersuchung betreffs der *Tropinsäure* [8]) und der neben dieser bei der

---

[1]) Ausführlich: Arch. Pharm. [3] **29**, 669. — [2]) Zeitschr. Kryst. **19**, 371. — [3]) JB. f. 1888, 2239. — [4]) Arch. Pharm. [3] **29**, 492 bis 531. — [5]) S. 2038. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] **22**, 449. — [7]) Ber. 1891, 606 bis 617. (Als Mitarbeiter waren H. Sachse und A. Hartmann betheiligt.) — [8]) JB. f. 1890, 2052.

Oxydation des gewöhnlichen (Links-)*Ecgonins* erhaltenen Säure, welche Er, wie schon vorgreifend bemerkt wurde, jetzt als *Ecgoninsäure* bezeichnet. — Das *Golddoppelsalz der Tropinsäure* krystallisirt nach A. Fock asymmetrisch; es zeigte die Formen (010), (001), $(1\bar{1}0)$, (110) und (430) und bildete stets Zwillinge nach (010); $a:b:c$ war $= 0{,}6214:1:x$; der Winkel α gerade $90^0\ 0'$; β $117^0\ 15'$; γ $78^0\ 17'$[1]). Das *tropinsaure Silber* erwies sich als sehr zersetzlich und gab dem entsprechend bei neuen Bestimmungen einen zwischen 43 und 49 Proc. schwankenden Metallgehalt. *Tropinsaures Kupfer*, durch Kochen der Säure mit gefälltem Kupferoxyd erhalten, schied sich beim Eindampfen der Lösung in tiefblauen, schillernden, sehr flächenreichen Kryställchen aus, deren Zusammensetzung durch $C_8H_{11}NO_4Cu . H_2O$ oder $C_8H_{12}NO_4{-}Cu(OH)$ auszudrücken war; beim Erhitzen auf 165 bis 170^0 verwandelte es sich unter Abgabe eines Moleküls Wasser in ein hellblaues Pulver, $C_8H_{11}NO_4Cu$. Beim Behandeln mit Salzsäuregas und dem betreffenden Alkohol lieferte die Tropinsäure einen *Dimethyl-* und einen *Diäthylester*, $C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2$ resp. $C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$, beide ölförmige Körper. Danach mufs der Säure in der That die ihr von Merling[2]) ertheilte Constitutionsformel $C_6H_{11}N(COOH)_2$ zukommen und der Umstand, dafs sie im Calcium- und Baryumsalz sich einbasisch verhält, auf die Neutralisation des zweiten Carboxyls durch den Aminrest zurückgeführt werden. Die Tropinsäure war rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +14{,}8^0$. — Die *Ecgoninsäure* erwies sich stark linksdrehend: $[\alpha]_D = -43{,}2^0$. Ihr *Silbersalz* schied sich beim Schütteln der concentrirten wässerigen Säurelösung mit Silberoxyd als Krystallbrei ab. Ihr öliger *Aethylester* zeigte die Zusammensetzung $C_7H_{10}NO_3(C_2H_5)$. — Bei der *Oxydation von Rechtsecgonin*[3]) mit Chromsäure wurden *Tropinsäure* und *Ecgoninsäure* mit der gleichen Drehungsrichtung erhalten, wie aus Linksecgonin. Erstere Säure, $C_8H_{13}NO_4$, zeigte $[\alpha]_D = +15{,}1^0$ und schmolz bei 247 bis 248^0. (Der früher angegebene Schmelzpunkt 253^0 wird nur bei sehr schnellem Erhitzen erreicht.) Die Ecgoninsäure, $C_7H_{11}NO_3$, ergab $[\alpha]_D = -49{,}1^0$

[1]) Vgl. Zeitschr. Kryst. 19, 462. — [2]) In der JB. f. 1883, 1338 f. ausgezogenen Abhandlung. — [3]) JB. f. 1890, 2053, 2057.

und schmolz bei 117°. — Liebermann wiederholte auch die *Oxydation des Tropins* und erhielt dabei neben *Tropinsäure*, aus deren alkoholischer Mutterlauge, eine kleine Menge *Ecgoninsäure*. Die Tropinsäure erwies sich indessen, gleich dem Tropin, inactiv, und die Ecgoninsäure, die optisch noch nicht geprüft werden konnte, schmolz schon bei 90°, was allerdings, nach dem Ergebnifs der Oxydation des Tropigenins (s. u.) zu schliefsen, wahrscheinlich nur auf ungenügendem Reinheitszustande beruhte. Die so dargestellte Tropinsäure lieferte ein *Baryumsalz*, $(C_8H_{12}NO_4)_2Ba$; das *Kupfersalz*, $C_8H_{12}NO_4-Cu(OH)$, schied sich nur als Krystallmehl aus, und auch das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{13}NO_4 . HAuCl_4$, war nicht in mefsbaren Krystallen zu erhalten. Die Ecgoninsäure aus Tropin gab auf $C_7H_{11}NO_3$, ihr *Baryumsalz* auf $(C_7H_{10}NO_3)_2Ba$ stimmende Zahlen. — Bei der *Oxydation von Tropigenin*[1]), $(C_7H_{13}NO)$, mit Chromsäure resultirte neben einer unbedeutenden Menge Tropinsäure, welche ihre Entstehung offenbar einer in ersterem noch vorhandenen geringen Beimischung von Tropin, $(C_8H_{15}NO)$, verdankte, wieder *Ecgoninsäure*, $C_7H_{11}NO_3$, vom Schmelzpunkte 117 bis 118°. — Wenn demnach auf Grund dieser Untersuchungen die *Tropinsäure* als *Methylpiperidindicarbonsäure*, $C_5H_8(NCH_3)<^{COOH}_{COOH}$, anzuerkennen ist, wird die *Ecgoninsäure* vielleicht als entmethylirte Aldehydsäure, $C_5H_8(NH)<^{CO(OH)}_{COH}$, resp. als ein damit tautomeres Oxylacton, $C_5H_8(NH)\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$, aufzufassen sein. Für *Tropin* ergiebt sich dann eine Formulirung in der Art, wie sie Merling[1]) vorgeschlagen hat: $C_5H_8(NCH_3)\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.$, und für *Ecgonin* entsprechend etwa $C_5H_8(NCH_3)\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\ |\\ CH-CO_2H\end{matrix}\right.$.

A. Ladenburg bemerkte[2]) dem gegenüber, dafs für *Tropin*

---

[1]) JB. f. 1883, 1339. — [2]) Im Anhange zu Seiner Abhandlung über Tropin: dieser JB., S. 852, wo in Note [1]) statt 1618 zu lesen ist: 1628. —

die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2OH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH = CH-N-CH_3 \end{array}$$

sehr wohl haltbar sei, wenn man annehme, dafs bei der Bildung der Tropinsäure eine Ringsprengung stattfinde, wie solche bei der Oxydation von Piperidinderivaten verschiedentlich beobachtet sei [1]).

G. Merling [2]) gelangte bei der Wiederaufnahme Seiner Untersuchungen über *Tropin* [3]) zu einer Modification der von Ihm für dieses und für Tropidin aufgestellten Formeln [3]), wodurch nun alle Umsetzungen dieser Verbindungen befriedigend erklärt werden können. Der Gang Seiner Arbeit, welche sich an Seine Versuche über das Verhalten der Dimethylpiperidinbasen gegen Chlorwasserstoff [4]) unmittelbar anschliefst, war, wie das die Tafel S. 2099 überblicken läfst, folgender: *Tropidin*, $C_7H_{10}NCH_3$, wurde zunächst in *Tropidinmethyljodid* übergeführt, dasselbe mit Silberoxyd behandelt und die erhaltene wässerige Lösung der Destillation unterworfen; dabei wandelte sich das *Tropidinmethylhydroxyd*, $C_7H_{10}N(CH_3)_2OH$, unter Abspaltung von Wasser in „*α*“-*Methyltropidin* [5]) um, $C_7H_9N(CH_3)_2$, das mit dem Wasserdampf überging und beim Erhitzen auf 140 bis 150° zu „*β*“-*Methyltropidin* isomerisirt wurde. Das salzsaure *α-Methyltropidin* gab beim Behandeln mit bei 0° gesättigter Salzsäure das entsprechende Salz des *Hydrochlor-α-methyltropidins*, $C_7H_{10}ClN(CH_3)_2 . HCl$, und die hieraus mittelst Natronlauge abgeschiedene Base lagerte sich, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen auf dem Wasserbade, wieder in *Tropidinmethylchlorid*, $C_7H_{10}N(CH_3)_2Cl$, um, welches letztere bei der trockenen Destillation in Tropidin und Chlormethyl zerfiel. Mit Jodmethyl vereinigte das

---

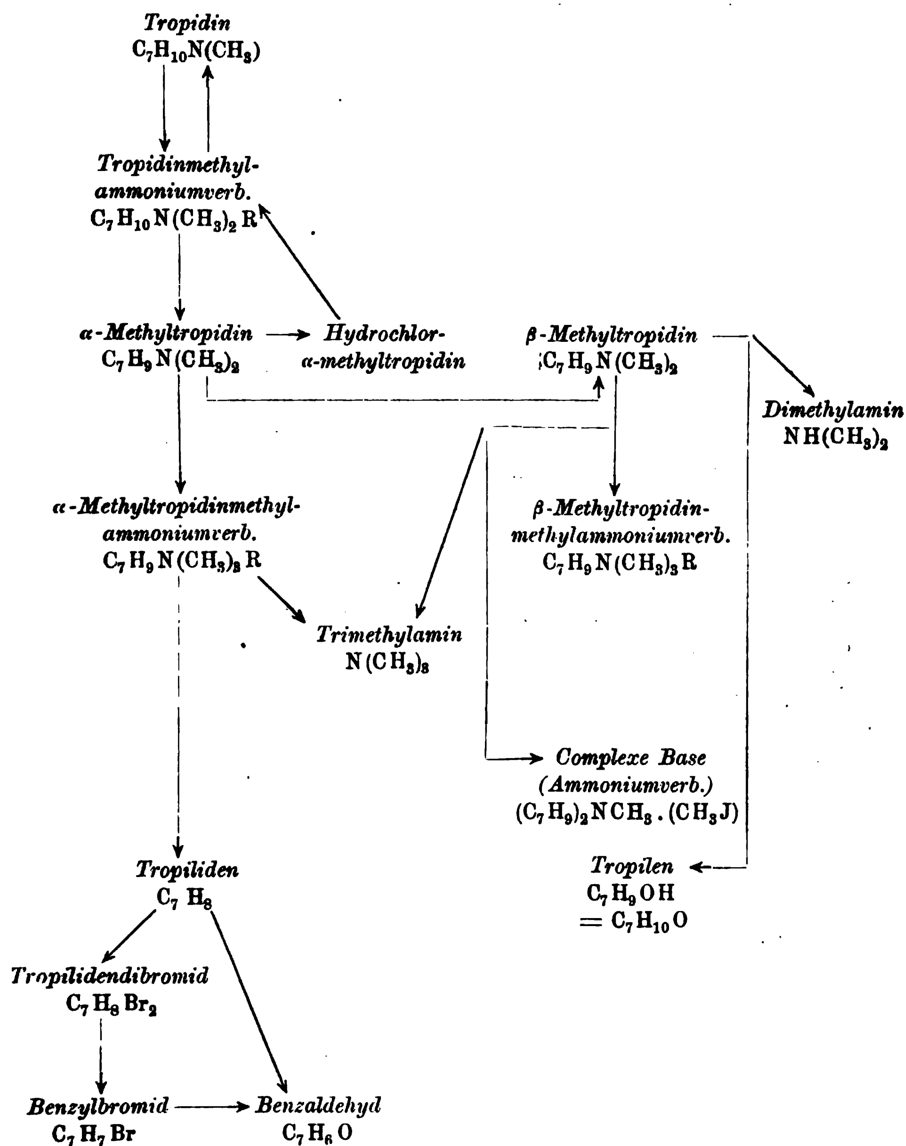
In Bezug auf die dort mitgetheilte Krystallmessung des *Tropinplatinchlorids* durch Milch sei übrigens hier noch auf die frühere Messung der nämlichen Verbindung durch Bodewig (JB. f. 1880, 990; f. 1881, 956) hingewiesen, welche ebenfalls durch Ladenburg veranlafst war. Dieselbe stimmt mit der von Milch wesentlich überein, nur sind die Flächen zum Theil anders gedeutet. (*C. L.*) — [1]) Vgl. JB. f. 1889, 1971. — Eine Replik von Liebermann siehe in Dessen Abhandlung über Benzoylpseudotropeïn: dieser JB., S. 2106 f. — [2]) Ber. 1891, 3108 bis 3126. — [3]) JB. f. 1883, 1338 f. — [4]) Dieser JB., S. 857. — [5]) Vgl. Roth, JB. f. 1884, 1387.

α-Methyltropidin sich zu einem Ammoniumjodid, welches durch Silberoxyd in *α-Methyltropidinmethylhydroxyd*, $C_7H_9N(CH_3)_3OH$, übergeführt wurde. Letzteres spaltete sich beim Destilliren der wässerigen Lösung in Wasser, Trimethylamin und *Tropiliden* [1]), C_7H_8. Dieser Kohlenwasserstoff addirte in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom zu *Tropilidendibromid*, $C_7H_8Br_2$, das beim Erwärmen, unter gleichzeitiger Bildung eines krystallisirten, sehr zersetzlichen, noch näher zu untersuchenden (Isomerisations?-) Productes Bromwasserstoff und *Benzylbromid*, C_7H_7Br, ergab. Letzteres wurde durch Kochen mit Bleinitratlösung noch weiter in *Benzaldehyd* umgewandelt. Auch durch directe Oxydation des Tropilidens mit Chromsäure wurde dieser Aldehyd, zusammen mit Benzoësäure, gewonnen. — Das *β-Methyltropidin*, $C_7H_9N(CH_3)_2$, spaltete sich beim Erwärmen mit Salzsäure oder mit Kalilauge unter Aufnahme von Wasser in Dimethylamin und *Tropilen* [2]), $C_7H_{10}O$, eine carbonylhaltige Verbindung, welche mit Natriumdisulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin reagirte und jedenfalls durch Umlagerung aus einem zunächst gebildeten ungesättigten Alkohol entstanden war. Mit Jodmethyl verband sich das β-Methyltropidin zu einem *Ammoniumjodid*, $C_7H_9N(CH_3)_3J$, welches übrigens als solches nicht isolirt wurde; gleichzeitig damit bildeten sich, als Producte einer eigenthümlichen Umsetzung: $2C_7H_9N(CH_3)_2 + 2CH_3J = (CH_3)_4NJ + (C_7H_9)_2N(CH_3)_2J$, Tetramethylammoniumjodid und das Methylammoniumjodid einer *complexen Base*, $(C_7H_9)_2NCH_3$. Letztere entstand in geringer Menge auch, neben Trimethylamin, bei der Destillation des β-Methyltropidins.

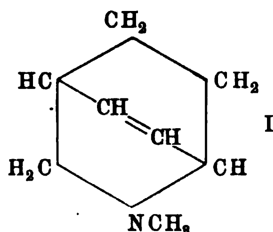
Das Verhalten des α-Methyltropidins gegen Chlorwasserstoff, welches ganz dem des Dimethyl-α-pipecolins entspricht; die Entstehung von Benzylbromid und Benzaldehyd aus dem Tropiliden; die Bildung der Tropinsäure [3]) und die Verwandlung des Norhydrotropidins in α-Aethylpyridin [4]) führten Merling zu dem

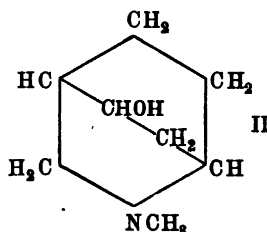
---

[1]) Ladenburg, JB. f. 1881, 954 — [2]) Ebenda; JB. f. 1882, 1096. — [3]) Vgl. die beiden vorigen Referate. — [4]) Ladenburg, JB. f. 1887, 2165.

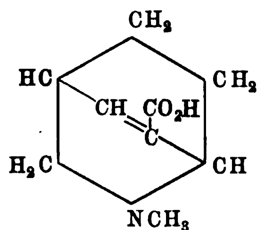

Tropidin
$C_7H_{10}N(CH_3)$
Tropidinmethyl-ammoniumverb.
$C_7H_{10}N(CH_3)_2R$
α-Methyltropidin
$C_7H_9N(CH_3)_2$
Hydrochlor-α-methyltropidin
β-Methyltropidin
$C_7H_9N(CH_3)_2$
Dimethylamin
$NH(CH_3)_2$
α-Methyltropidinmethyl-ammoniumverb.
$C_7H_9N(CH_3)_3R$
β-Methyltropidin-methylammoniumverb.
$C_7H_9N(CH_3)_3R$
Trimethylamin
$N(CH_3)_3$
Complexe Base
(Ammoniumverb.)
$(C_7H_9)_2NCH_3 . (CH_3J)$
Tropiliden
C_7H_8
Tropilen
C_7H_9OH
$= C_7H_{10}O$
Tropilidendibromid
$C_7H_8Br_2$
Benzylbromid
C_7H_7Br
Benzaldehyd
C_7H_6O

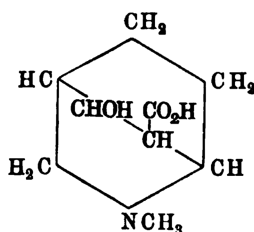
Schlufs, dafs die *Constitution des Tropidins* durch die folgende Formel I auszudrücken sei:





Nach dieser Formel, welche allgemeineres theoretisches Interesse in hohem Grade beansprucht, würde das Tropidin eine *Combination von Methylpiperidin mit Tetrahydrobenzol* vorstellen, welche demgemäfs bei eingreifenderen Reactionen sowohl Derivate, welche nur noch den Piperidin- oder Pyridinring, wie auch solche, welche nur noch den Benzolring besitzen, zu liefern vermag. Auf diese Weise erklärt sich dann auch ganz ungezwungen die *Bildung des Dihydrobenzaldehyds aus Anhydroëcgonin* [1]), welches ja als Tropidincarbonsäure erkannt ist [2]). Dem *Tropin* kommt dann die daneben gestellte Formel II zu, in welcher für das Hydroxyl die γ-Stellung wegen der Analogie mit dem Triacetonmethylalkamin [3]) gewählt ist, dessen Mandelsäurederivat ebenfalls mydriatische Wirkung zeigt. *Anhydroëcgonin* und *Ecgonin* werden folgendermafsen formulirt:

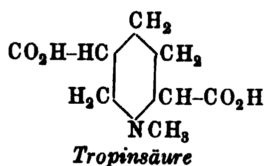




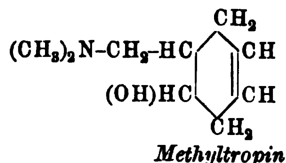
Für die Spaltungsproducte des Tropins und Tropidins, sowie des Anhydroëcgonins, ergeben sich nachstehende Formeln:

---

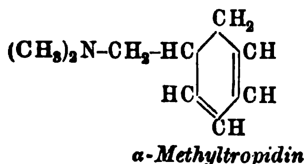
[1]) Eichengrün und Einhorn, JB. f. 1890, 2048. — [2]) Einhorn, daselbst, S. 2047. — [3]) Fischer, JB. f. 1883, 652.



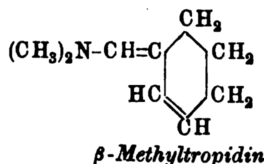
Tropinsäure



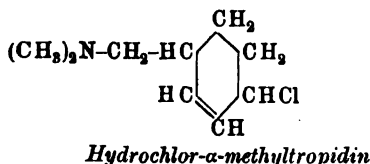
Methyltropin



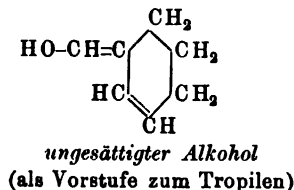
α-Methyltropidin



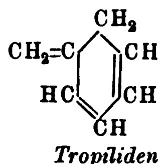
β-Methyltropidin



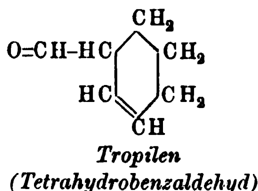
Hydrochlor-α-methyltropidin



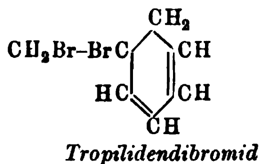
ungesättigter Alkohol
(als Vorstufe zum Tropilen)



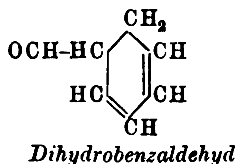
Tropiliden



Tropilen
(Tetrahydrobenzaldehyd)



Tropilidendibromid



Dihydrobenzaldehyd

Bezüglich der Eigenschaften der behandelten Verbindungen ist Folgendes anzuführen: *α-Methyltropidin* bildete ein schwach ammoniakalisch riechendes Oel; sein *Platinsalz*, $(C_9H_{15}N)_2 . H_2PtCl_6$, orangegelbe, schwer lösliche, bei 173 bis 174° schmelzende Prismen; das *Goldsalz*, $C_9H_{15}N . HAuCl_4$, einen gelben, sehr schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag. Das *salzsaure Hydrochlor-α-methyltropidin* wurde durch Platinchlorid nicht gefällt, gab aber ein *Goldsalz*, $C_9H_{16}ClN . HAuCl_4$, als krystallinisches Präcipitat; die freie Base war ölförmig. Das

daraus durch Umlagerung und nachfolgende Abspaltung von Chlormethyl regenerirte *Tropidin* zeigte den Siedepunkt 161 bis 162° und lieferte ein *Platinsalz* in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkte 225°. *α-Methyltropidinmethyljodid*, $C_{10}H_{18}NJ$, krystallisirte in Nadelrosetten und schmolz bei 162°. Das aus der entsprechenden Ammoniumbase unter Abspaltung von Trimethylamin und Wasser entstehende *Tropiliden*, C_7H_8, siedete unter 749 mm Druck bei 117°. *Tropilidendibromid* blieb beim Verdunsten seiner Schwefelkohlenstofflösung (im Wasserstoffstrom) als campherartig riechendes Oel zurück. — *β-Methyltropidin*, $C_9H_{15}N$, destillirte bei 204 bis 205° über und stellte ein stark lichtbrechendes, eigenthümlich riechendes Oel vor vom spec. Gewichte 0,922. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid keinen, mit Goldchlorid einen krystallinischen, jedoch sehr zersetzlichen Niederschlag. Das aus der Base beim Erwärmen mit Salzsäure oder Alkalien, auch schon beim anhaltenden Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von Dimethylamin sich bildende *Tropilen*, $C_7H_{10}O$, war ein in Wasser schwer lösliches Oel von bittermandelölartigem, zugleich aber stechendem Geruch und dem Siedepunkte 186 bis 188°. Wie aus der gegebenen Structurformel ersichtlich, wird es von Merling als Tetrahydrobenzaldehyd angesehen; seine *Natriumdisulfitverbindung*, $C_7H_{10}O.NaHSO_3$, krystallisirte in Blättchen; das *Phenylhydrazon* und das *Oxim* wurden nur ölig erhalten. Das *β-Methyltropidinmethyljodid* wurde, ebenso wie das *Methylammoniumjodid* der erwähnten *complexen Base*, $(C_7H_9)_2NCH_3$, mit dem gemengt es aus dem methylalkoholischen oder ätherischen Filtrat von dem zugleich entstandenen Tetramethylammoniumjodid als Abdampfrückstand resultirte, nach Umsetzung mit Chlorsilber, in Form des Platindoppelchlorides charakterisirt: dieses *Platinsalz*, $(C_{10}H_{18}N)_2PtCl_6$, schied sich in orangegelben, glasglänzenden Krystallen ab, und zwar aus dem Filtrat des als hellgelber, amorpher Niederschlag gefällten *Platinsalzes*, $(C_{16}H_{24}N)_2PtCl_6$. Die dem letzteren zu Grunde liegende *Base*, $(C_7H_9)_2NCH_3$, blieb, vielleicht zusammen mit etwas einer noch complicirteren *Base*, $(C_7H_9)_3N$, bei der Destillation des β-Methyltropidins als dickes, braunes Oel zurück.

A. Eichengrün[1]) machte eine nähere Mittheilung über die *krystallographischen Beziehungen der chlor- und bromwasserstoffsauren Salze des Anhydroëcgonindibromids und des Monobromecgoninlactons*, welche von Ihm und Einhorn[2]) dargestellt waren, unter Einbeziehung des von Ihm und Demselben[3]) beschriebenen *bromwasserstoffsauren Anhydroëcgoninbromhydrürs.* Die vier erstgenannten Verbindungen krystallisiren, wie schon berichtet wurde, sämmtlich entweder mit Wasser — soweit bestimmt, 3 Mol. — in tetragonalen, oder wasserfrei in monoklinen Formen. Aus den jetzt mitgetheilten Messungen ergiebt sich, dafs für beide Formenreihen thatsächlich Isomorphismus resp. Morphotropie vorliegt; die fünfte Verbindung krystallisirt nur wasserfrei, aber ebenfalls isomorph mit den entsprechenden Formen der vorher genannten Derivate. An den tetragonalen Krystallen traten hauptsächlich die Endfläche (001) und die Pyramiden (111) oder (112) auf; an den monoklinen die Endfläche (001), die Orthodomen (101), (102), ($10\bar{1}$), ($10\bar{2}$), auch (103) und ($10\bar{3}$), das Orthopinakoïd (100), das Prisma (110) und die Pyramiden ($11\bar{2}$)[4]). Die morphotropischen Beziehungen erhellen aus der folgenden Tabelle, in welcher auch die Schmelzpunkte

	Mit $3\,H_2O$; tetragonal			Wasserfrei; monoklin				
	Axe *c*	Schmelzpunkt	Unterschied	Axe *a*	Axe *c*	*β*	Schmelzpunkt	Unterschied
$C_9H_{13}NBr_2O_2 . HCl$	? [5])	169°	14°	1,6003	3,3924	89° 43′	174°	14°
$C_9H_{13}NBr_2O_2 . HBr$	2,2373	183°		1,8065	3,3204	89° 47′	188°	
$C_9H_{12}NBrO_2 . HCl$	2,2850	197°	14°	1,8250	3,4780	88° 57′	202°	14°
$C_9H_{12}NBrO_2 . HBr$	2,3620	211° [6])		1,8065	3,3650	89° 39′	216° [6])	
$C_9H_{14}NBrO_2 . HBr$				1,8229	3,3156	89° 41′ 30″	250°	

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 374 bis 382. — [2]) JB. f. 1890, 2048 ff. — [3]) Daselbst, S. 2052. — [4]) Eine beigegebene Figur ist etwas verzeichnet. — [5]) Für goniometrische Bestimmung war kein Material mehr vorhanden. — [6]) In der Abhandlung von Eichengrün und Einhorn sind die Schmelzpunkte der beiden Modificationen des Hydrobromids mit denjenigen der beiden Modificationen des Golddoppelchlorids verwechselt.

der betreffenden Verbindungen angegeben sind; für diese besteht die Regelmäfsigkeit, dafs die Hydrobromide insgesammt 14° höher schmelzen, als die entsprechenden Hydrochloride.

Die von A. Fock[1]) ausgeführte krystallographische Bestimmung des *salzsauren Benzoylrechts-(-M-)ecgonins* wurde bereits erwähnt[2]).

A. Deckers und A. Einhorn[3]) berichteten über einige *Rechtscocaïne*[4]) und diesen entsprechende *acylirte Rechtsecgonine*[4]). Erstere erhielten Sie ganz analog, wie Einhorn und Marquardt[4]) das eigentliche Rechtscocaïn und seine Homologen gewonnen hatten, durch Erhitzen von *Rechtsecgoninmethyläther* mit den betreffenden Säurechloriden: Cinnamylchlorid (auf 150 bis 160°), Isovalerylchlorid (auf 112 bis 114°) und Phtalylchlorid (auf 150 bis 160°). Die acylirten Rechtsecgonine wurden theils durch Erhitzen von salzsaurem Rechtsecgonin mit Cinnamyl- und Isovalerylchlorid dargestellt, theils, nach der Methode von Liebermann und Giesel[5]), durch Erwärmen einer heifs gesättigten, wässerigen Lösung von Rechtsecgonin mit Zimmtsäure- und Phtalsäureanhydrid. — *Cinnamylrechtsecgoninmethyläther*, $C_{19}H_{23}NO_4$, stereoïsomer mit dem sogenannten Cinnamylcocaïn[6]), schied sich als Oel ab, das zu strahlig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkte 68° erstarrte. Das in alkoholischer Lösung rechtsdrehende *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{23}NO_4 . HCl$ (Schmelzpunkt 186 bis 188°), das *Platinsalz*, $(C_{19}H_{23}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$ (Schmelzpunkt 208 bis 210°), das *Goldsalz*, $C_{19}H_{23}NO_4 . HAuCl_4$ (Schmelzpunkt 164°), das *Hydrobromid*, $C_{19}H_{23}NO_4 . HBr$ (Schmelzpunkt 209°), und das *Nitrat*, $C_{19}H_{23}NO_4 . HNO_3$ (Schmelzpunkt 197°), krystallisirten durchweg nadelförmig. *Cinnamylrechtsecgonin*, $C_{18}H_{21}NO_4$, wurde zunächst als langsam erstarrendes Oel, dann, nach dem Wiederaufnehmen mit heifsem Wasser, in unansehnlichen Kryställchen gewonnen; sein *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{21}NO_4 . HCl$, in Nädelchen, die nach vorheriger Dunkelfärbung bei 236° schmolzen, das *Platinsalz*, $(C_{18}H_{21}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$, in Nadeln vom Schmelzpunkte 225°, das

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 232. — [2]) JB. f. 1890, 2058. — [3]) Ber. 1891, 7 bis 12. — [4]) JB. f. 1890, 2053 ff. — [5]) JB. f. 1888, 2249 f. — [6]) JB. f. 1889, 1981 f.

Nitrat, $C_{18}H_{21}NO_4.HNO_3$, in mikrokrystallinischer Form. — *Isovalerylrechtsecgoninmethyläther*, $C_{15}H_{25}NO_4$, bildete ein helles Oel; das rechtsdrehende *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{25}NO_4.HCl$, Blättchen vom Schmelzpunkte 192°; das *Platinsalz*, $(C_{15}H_{25}NO_4)_2.H_2PtCl_6$, bei 202° schmelzende Nädelchen; das *Goldsalz*, $C_{15}H_{25}NO_4.HAuCl_4$, bei 88° schmelzende Nädelchen; das *Nitrat*, $C_{15}H_{25}NO_4.HNO_3$, Blättchen vom Schmelzpunkte 163°. *Isovalerylrechtsecgonin*, $C_{14}H_{23}NO_4$, krystallisirte aus mit Aether gemischtem Methylalkohol in Nädelchen und schmolz bei 224°; das *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{23}NO_4.HCl$, schied sich in Nadeln ab, die nach vorhergehender Dunkelfärbung bei 236° schmolzen; das *Platinsalz*, $(C_{14}H_{23}NO_4)_2.H_2PtCl_6$, in Prismen vom Schmelzpunkte 216°. — *o-Phtalyldirechtsecgonindimethyläther* wurde nur als Oel beobachtet; das Hydrochlorid und -bromid krystallisirten nicht, das *Hydrojodid* dagegen, $C_{28}H_{36}N_2O_8.2HJ$, wurde aus Methylalkohol in, allerdings unansehnlichen, Krystallen erhalten; es schmolz bei 226°. *o-Phtalyldirechtsecgonin* bildete ein gelbes Oel; das *Hydrojodid*, $C_{26}H_{32}N_2O_8.2HJ$, schied sich aus Alkohol nach Zusatz von Aether in gelblichen Kryställchen vom Schmelzpunkt 103° ab.

F. Giesel[1]) isolirte ein *neues Alkaloïd aus javanischen Cocablättern.* Dasselbe wurde aus der nach Abscheidung von Cinnamylcocaïn resultirenden Mutterlauge in Form des schwer löslichen *Hydrobromids* gewonnen. Es war aus Aether krystallisirbar und schmolz bei 49°. Es lieferte ein leicht lösliches, gut krystallisirtes *Hydrochlorid*, ein schwer lösliches *Nitrat.* Mit Kaliumdichromat gaben seine Salze auch in verdünnter Lösung eine krystallinische Fällung. Es war optisch inactiv und zeigte auf der Zunge die bekannte Cocaïnwirkung. Durch Salzsäure wurde es in *Benzoësäure* und eine vom Ecgonin und Rechtsecgonin verschiedene *Base* gespalten. Aus Truxillococa wurde es nicht erhalten. — *Hygrin* fand Giesel in den Cocablättern in einer Menge bis zu 0,2 Proc. Er betont bei dieser Gelegenheit, dafs das von Hesse als Hygrin bezeichnete Product nur mit Unrecht so benannt sei[2]).

1) Pharm. Zeitg. 36, 419 bis 420; Chem. Centr. 1891, II, 488 (Ausz.). — 2) Vgl. diesen JB., S. 2109 f.

C. Liebermann[1]) unterzog, gemeinsam mit H. Sachse und L. Limpach, das vorgenannte *neue Alkaloïd der javanischen Cocablätter*, dessen Hydrobromid Ihm vom Entdecker zugesandt war, einer näheren Untersuchung und erkannte es dabei als *Benzoylpseudotropeïn*, $C_8H_{14}NO(C_7H_5O)$: eine zwischen dem Cocaïn und den Atropinbasen in der Mitte stehende Verbindung. Das durch Soda milchig abgeschiedene freie Alkaloïd, $C_{15}H_{19}NO_2$, blieb beim Verdampfen der ätherischen Lösung als Oel zurück, welches beim Erkalten strahlig krystallisirte; im Schmelzpunkte sowohl als auch im Verhalten gegen das polarisirte Licht entsprach es den Angaben Giesel's (vorige Seite). In kleiner Menge konnte es unzersetzt destillirt werden; die alkoholische Lösung reagirte stark alkalisch. Das *Hydrobromid*, $C_{15}H_{19}NO_2.HBr$, krystallisirte in langgestreckten Blättern; das leicht lösliche *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{19}NO_2.HCl$, bildete Nadeln vom Schmelzpunkte 271°; es gab ein *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{19}NO_2)_2.H_2PtCl_6$, als fleischfarbigen, amorphen Niederschlag, ein *Golddoppelsalz*, $C_{15}H_{19}NO_2.HAuCl_4$, in schwer löslichen, gelben Nadeln, die bei 208° schmolzen. Beim Erhitzen des Alkaloïds mit Salzsäure trat kein alkoholisches Spaltungsproduct auf; die neben *Benzoësäure* gebildete Base, aus dem Hydrochlorid durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus ätherischer Lösung in Nadeln oder flächenreichen, hygroskopischen Kryställchen anschiefsend, zeigte die Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$ und die Eigenschaften des *Pseudotropins*[2]); sie schmolz bei 106 bis 107° und destillirte bei 240 bis 241° (corr.). Das *Hydrochlorid*, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildete in Wasser zerfliefsende Nadeln, $C_8H_{15}NO.HCl$. Das *Goldsalz* und das *Platinsalz* zeigten allerdings einige Abweichungen von den für die betreffenden Pseudotropinverbindungen vorliegenden Angaben; ersteres, als blätterig krystallisirter Niederschlag oder in Nadeln der Zusammensetzung $C_8H_{15}NO.HAuCl_4$ erscheinend, schmolz erst, unter Zersetzung, bei 225°; letzteres, aus Wasser umkrystallisirt, bildete orangerothe Tafeln, $(C_8H_{15}NO)_2$

---

[1]) Ber. 1891, 2336 bis 2345. — [2]) Ladenburg, JB. f. 1880, 992; f. 1881, 946; Ladenburg und Roth, JB. f. 1884, 1386; Hesse, JB. f. 1890, 2044 f.

. $H_2PtCl_6 . 4H_2O$, die nach W. Müller monoklinen Charakter und die Flächen $\infty P . o P . m P \infty$, manchmal auch ein Klinodoma zeigten, während das durch v. Lasaulx (vgl. JB. f. 1880, 992) gemessene Salz rhombisch krystallisirte; vermuthlich war dieses aber wasserfrei. — Durch Erhitzen einer Lösung des Pseudotropins im halben Gewicht Wasser mit Benzoësäureanhydrid konnte das *Benzoylpseudotropeïn* regenerirt werden. Analog liefs sich auch ein *Cinnamylpseudotropeïn*, $C_8H_{14}NO(C_9H_7O)$, gewinnen, welches bei 87 bis 88° schmolz, beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Salzsäuregas einen krystallinischen Niederschlag des *Hydrochlorids*, $C_{17}H_{21}NO_2 . HCl$, gab und ein *Platinsalz*, $(C_{17}H_{21}NO_2)_2 . H_2PtCl_6$, in hellen, unlöslichen Nädelchen lieferte. — Das *Benzoylpseudotropeïn* bewirkte nach O. Liebreich am Kaninchenauge nur ganz leichte Mydriasis, dagegen starke Anästhesie. — Was die Beziehung des Pseudotropins zum Tropin [1]) anbetrifft, so nimmt Liebermann an, dafs sich die beiden Verbindungen nur durch die Stellung des Hydroxyls unterscheiden.

Derselbe [2]) erhielt bei der *Oxydation des Pseudotropins* mit Chromsäure *Tropinsäure* [3]), vom Schmelzpunkte 251°; daneben schien auch *Ecgoninsäure* [3]) entstanden zu sein.

O. Hesse [4]) veröffentlichte ausführliche Studien über die *Alkaloïde der Cocablätter.* Aus dem das *Cocaïn* selbst behandelnden Theil der Arbeit sei hier nur erwähnt, dafs das aus eiskaltem Wasser krystallisirte *Hydrochlorid* 2 Mol. Wasser enthielt [5]), dafs das Salz jedoch wasserfrei, als krystallinisches Pulver, aus Chloroformlösung durch Zusatz von Aether gewonnen werden konnte und dafs der Schmelzpunkt desselben, im Roth'schen Apparat [6]) bestimmt, bei 186° lag. — Für das *Cocamin* [7]) und die „*Cocasäure*“ [7]) werden jetzt, entsprechend den von Liebermann und Dessen Mitarbeitern bei der Untersuchung der „Truxillsäuren“ [8]) gewonnenen Resultaten, die verdoppelten Formeln $C_{38}H_{46}N_2O_8$

[1]) Vgl. S. 2096, 2100. — [2]) Ber. 1891, 2587. — [3]) Vgl. S. 2094 f. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 21, 1109 bis 1117; 1129 bis 1135. — [5]) JB. f. 1886, 1701; f. 1888, 2244. — [6]) JB. f. 1886, 2009. — [7]) JB. f. 1889, 1984, auch 1854. — [8]) Daselbst, S. 1839 ff.

. H_2O resp. $C_{18}H_{16}O_4$ angenommen. Das *Platinsalz des Cocamins*, durch Fällung mit Natriumplatinchlorid dargestellt, bildete einen blafsgelben, amorphen Niederschlag, $C_{38}H_{46}N_2O_8 . H_2PtCl_6 . 3 H_2O$. Von der *Cocasäure* wurden noch analysirt: das *Kupfersalz*, $C_{18}H_{14}O_4Cu . 2 H_2O$, und das *Silbersalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$, beide in Form krystallinisch werdender Niederschläge erhalten, sowie der *Dimethylester*, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, Blättchen, welche, in naher Uebereinstimmung mit Liebermann's Angabe[1]), bei 173° schmolzen. — Bei der Hydrolyse des Cocamins (*Cocayldiëcgonindimethyläthers*) mit Salzsäure bildet sich in erster Phase, unter Abspaltung von 2 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. Ecgonin, *Ecgonylcocasäure*, $C_{27}H_{29}NO_6 = C_{18}H_{14}O_2 \begin{cases} OH \\ OC_9H_{13}NO(OH) \end{cases}$. Cocayldiëcgonin[2]) konnte als Spaltungsproduct nicht aufgefunden werden. Die Ecgonylcocasäure ist identisch mit der früher[3]) „*Cocrylecgonin*" genannten Substanz (und die „Cocrylsäure" demnach mit Cocasäure). Sie schied sich zunächst als Oel ab; mit Aether aufgenommen, blieb sie bei dessen Verdampfen als amorphe Masse zurück, die getrocknet bei 120° schmolz. Ihr *Kupfersalz* wurde als blaugrüner Niederschlag, $C_{27}H_{27}NO_6Cu . 3 H_2O$, erhalten. — Aus einem von Ihm als „*Truxillin*" bezeichneten, cocaminhaltigen, amorphen Basengemisch erhielt Hesse bei der Hydrolyse mit Salzsäure neben Cocasäure und der schon früher[3]) erwähnten zweiten, im Gegensatz zu ersterer ein unlösliches Calciumsalz bildenden Säure, welche jetzt bestimmt mit β-Truxillsäure identificirt und *Isococasäure* genannt wird, noch eine dritte und vierte Säure, *Homococasäure* und *Homoïsococasäure*. Die Homococasäure verblieb beim Umkrystallisiren der aus dem löslichen Calciumsalz durch Chlorwasserstoff erhaltenen Fällung aus heifsem Eisessig in der Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Cocasäure; die Homoïsococasäure andererseits blieb bei gleicher Behandlung des aus dem unlöslichen Calciumsalz erhaltenen Säuregemisches in Lösung, während Isococasäure auskrystallisirte. Die reine *Isococasäure*, $C_{18}H_{16}O_4$, bildete Prismen vom Schmelz-

[1]) JB. f. 1888, 2252. — [2]) JB. f. 1889, 1983 (γ-Isatropylecgonin). — [3]) JB. f. 1889, 1985.

punkte 200 bis 201°. Ihr *Ammoniumsalz*, $C_{18}H_{14}O_4(NH_4)_2 . H_2O$, krystallisirte in Nadeln; das *Baryumsalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ba . 2 H_2O$, schied sich als nadelförmiger, das *Kupfersalz*, $C_{18}H_{14}O_4Cu . 4 H_2O$, als amorpher Niederschlag ab; der *Dimethylester*, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, wurde aus wässeriger Essigsäure in Prismen gewonnen, welche den schon von Liebermann [1]) beobachteten Schmelzpunkt 76° zeigten. Die *Homococasäure* wie die *Homoïsococasäure* hatten die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_4$; erstere schied sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 150° ab, letztere krystallisirte aus Aether in Prismen, die bei 162° schmolzen. Durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure wurde merkwürdiger Weise Homococasäure in Cocasäure, Homoïsococasäure in Isococasäure umgewandelt [2]). Das der letzteren entsprechende Alkaloïd, das *Isococamin* [3]), konnte in reinem Zustande aus den Cocablättern noch nicht abgeschieden werden. — Das sogenannte *Hygrin* hält Hesse jetzt gar nicht mehr für einen wirklichen Bestandtheil der letzteren.

C. Liebermann [4]) sah sich durch die Fassung der vorstehend wiedergegebenen Abhandlung veranlafst, nochmals auf die *Geschichte der Cocabasen* zurückzukommen [5]). Bezüglich des *Hygrins* betont Er, dafs, was Hesse (oben) so nenne, von dem von Ihm selbst als Hygrin bezeichneten Product jedenfalls ganz verschieden sei. Ueber die *Homo-* und die *Homoïsococasäure* spricht Er sich einigermafsen skeptisch aus [6]).

Aus einer Entgegnung, welche O. Hesse [7]) hierauf veröffentlichte, sei nur erwähnt, dafs Er die Umnennung Seines *Cocamins* in (α-)Truxillin schon deshalb für unstatthaft hält, weil dieses Nebenalkaloïd auch in indischer Coca in beträchtlicher Menge vorkomme.

C. Liebermann und O. Kühling [8]) berichteten über die *Oxydation des Hygrins*. Das als solches bezeichnete Product war,

---

1) JB. f. 1888, 2253. — 2) Vgl. dazu das folgende Referat. — 3) JB. f. 1889, 1982 f. (δ-Isatropylcocaïn). — 4) Pharm. J. Trans. [3] 22, 61 bis 63. — 5) Vgl. JB. f. 1889, 1985. — 6) Die betreffende Stelle des Originals ist durch einen Schreib- oder Druckfehler zum Theil unklar geworden. — 7) Pharm. J. Trans. [3] 22, 101 bis 102. — 8) Ber. 1891, 407 bis 415.

wie das früher vom Erstgenannten [1]) untersuchte, von Giesel (in der Braunschweiger Chininfabrik) dargestellt; es stammte aus Cuscoblättern [2]). Nach Versuchen von Neumark [3]) bestand auch dieses Hygrin wieder der Hauptsache nach aus *„niedrigsiedendem Hygrin"*, $C_8H_{15}NO$, und *„hochsiedendem Hygrin"*, $C_{14}H_{24}N_2O$, mit etwas des nächstniedrigeren Homologen, $C_{13}H_{22}N_2O$. Von ersterer Base, die $[\alpha]_D = 3,78^0$ zeigte, gelang es Neumark, das *Hydrochlorid* und das *Hydrojodid*, $C_8H_{15}NO.HCl$ resp. HJ, durch Einleiten von Chlor- resp. Jodwasserstoff in die trockene ätherische Lösung der Base in Nadeln zu gewinnen. Analog stellte Er auch das *Hydrobromid* und *-jodid* des hochsiedenden Hygrins dar, $C_{14(13)}H_{24(22)}N_2O.HBr$ resp. HJ; letzteres Salz bildete Nadeln; von ersterem fehlt die Beschreibung. — Bei der Oxydation des niedrigsiedenden Hygrins mit Chromsäure in kochender, schwefelsaurer Lösung entstand *Hygrinsäure*, $C_6H_{11}NO_2$. Dieselbe wurde als *Kupfersalz* abgeschieden, das aus der Lösung in Chloroform durch Aether in hellblauen Nadeln, $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$, gefällt wurde. Die daraus durch Schwefelwasserstoff erhaltene, in Wasser sehr leicht lösliche freie Säure krystallisirte aus Alkohol oder Chloroform nach Zusatz von Aether in weifsen Nadelrosetten; diese schienen an der Luft Hydratwasser aufzunehmen, weshalb sich der Schmelzpunkt nur schwer bestimmen liefs; für bei 60° getrocknete Substanz wurde er bei 164° gefunden. Durch Kochen der Säure mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser und nachherige Behandlung mit Kohlensäure konnten die betreffenden Salze der Hygrinsäure nicht gewonnen werden, indem sie offenbar durch die Kohlensäure gröfstentheils Zersetzung erfuhren. Das *Hydrochlorid* der Hygrinsäure wurde durch Befeuchten der letzteren mit Salzsäure, Trocknen über Aetzkalk, darauf folgendes Lösen in Alkohol [4]) und Fällen mit Aether in Nadeln, $C_6H_{11}NO_2.HCl$, vom Schmelzpunkte 188°, gewonnen. Das *Golddoppelsalz*, $C_6H_{11}NO_2.HAuCl_4$, liefs sich durch Aufnehmen von Hygrinsäure mit wenig kalter Goldchloridlösung, Verdunsten im Exsiccator und Behan-

[1]) JB. f. 1889, 1985. — [2]) Vgl. S. 2105. — [3]) Dissertation, Erlangen 1891. — [4]) „in Alkohol" fehlt im Original.

deln des Rückstandes mit wenig Wasser darstellen (vgl. unten). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° entwickelte die Hygrinsäure Kohlensäure; aus dem mit Wasser verdünnten und mit Alkali übersättigten Reactionsproduct wurde durch Destillation ein nach Piperidin und nach Pyridin riechender *basischer Körper* erhalten, welcher ein schwer lösliches *Goldsalz* lieferte. Dieses letztere Salz (mit 14,44 Proc. C, 2,54 Proc. H, 33,38 Proc. Cl und 46,60 Proc. Au) entstand auch direct, als Hygrinsäure mit Goldchlorid gekocht wurde; es schmolz bei 178°. Zum Vergleich dargestelltes *Piperidingoldchlorid* hatte den Schmelzpunkt 220° [1]). — Aus dem hochsiedenden Hygrin konnte durch Oxydation Hygrinsäure ebenfalls gewonnen werden, aber nur in sehr geringer Menge.

R. Otto und A. Holst [2]) stellten *Morphincarbonsäureester* dar, mit der Absicht, von diesen aus durch Kohlensäureabspaltung zum Codeïn und dessen Homologen zu gelangen, was sich allerdings nicht als möglich erwies. Die Ester erhielten Sie in der Weise, dafs Sie eine Lösung von Morphin in geringem Ueberschufs von Kalilauge mit einer Lösung von Chlorkohlensäure-Methyl- oder -Aethyläther in Benzol schüttelten; beim Verdunsten des letzteren blieben die Morphincarbonsäureester als spröde, firnifsartige Massen zurück, die beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrten, vielleicht mit Krystallbenzol. Der *Methylester* schmolz bei 116 bis 120°, der *Aethylester* bei 113°. In Wasser waren die Ester nur sehr wenig, doch mit stark alkalischer Reaction, löslich. Mit Fröhde's Reagens gaben sie keine Färbung; in concentrirter Schwefelsäure lösten sie sich mit schwach violetter Farbe, die durch zugefügte Salpetersäure in einen gelblichen Ton umschlug. Eisenchlorid nahm sie ohne Blaufärbung auf. — Das *Sulfat des Morphincarbonsäure-Methyläthers*, $(C_{17}H_{18}NO_2-OCOOCH_3)_2.H_2SO_4$, bildete ein weifses Krystallpulver, welches in Wasser nur mäfsig, in heifsem Alkohol leichter löslich war und bei 225° schmolz; das *Hydrochlorid*

---

[1]) Vgl. die im JB. f. 1888, 1024 erwähnte Abhandlung von Ladenburg. — [2]) Arch. Pharm. [3] 29, 618 bis 629.

einen leicht löslichen, krystallinisch erstarrenden Syrup; das *Platindoppelsalz*, $(C_{19}H_{21}NO_5)_2 . H_2PtCl_6$, einen krystallinischen Niederschlag. Das *Sulfat*, $(C_{17}H_{18}NO_2{-}OCOOC_2H_5)_2 . H_2SO_4$, das *Hydrochlorid* und das *Platinsalz*, $(C_{20}H_{23}NO_5)_2 . H_2PtCl_6$, *des Aethylesters* waren den entsprechenden vorgenannten Salzen sehr ähnlich. Das *Oxalat* des Aethylesters, $(C_{20}H_{23}NO_5)_2 . H_2C_2O_4 . 2H_2O$, schied sich aus verdünntem Weingeist in kleinen Krystallen ab. — Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Lösungen der Salze wurde unter Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Morphin zurückgebildet; dieselbe Reaction erfolgte auch schon beim Kochen mit Wasser. — Beim Erhitzen der Ester für sich trat bei 110 bis 120° Kohlensäureentwickelung ein, jedoch konnte unter den Zersetzungsproducten Codeïn, beziehungsweise Codäthylin, nicht aufgefunden werden. Versuche, durch Erhitzen der Lösung des Morphincarbonsäure-Methyläthers in Benzol auf Siedetemperatur oder im Rohr auf 130 bis 140° Codeïn zu erhalten, verliefen ebenfalls resultatlos. — Die physiologische Wirkung der *Morphincarbonsäureester* war nach v. Schröder derjenigen des Codeïns ähnlicher, als der des Morphins.

P. Cazeneuve[1]) stellte einen *violetten Farbstoff aus Morphin* dar, indem Er letzteres in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung mit salzsaurem *p-Nitrosodimethylanilin* (1 bis 1½ Mol.) mehrere Tage lang im Sieden erhielt. Der Farbstoff wurde aus seiner salzsauren Lösung durch Natronlauge amorph ausgefällt; in Wasser war er wenig löslich und aus der Lösung durch Chlornatrium aussalzbar. Von Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol wurde er leicht aufgenommen; die Lösungen waren im durchfallenden Lichte violett, im zurückgeworfenen roth. Wolle und Seide wurden davon direct gefärbt. Das aus amyläthylalkoholisch-ätherischer Lösung gefällte *Platindoppelsalz* zeigte die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_4{=}N{-}C_6H_4N(CH_3)_2 . H_2PtCl_6$. Was die Natur des Farbstoffs anbetrifft, so glaubt der Verfasser, dafs derselbe vielleicht zu den Indaminen gehöre.

[1]) Compt. rend. 112, 805 bis 807; Bull. soc. chim. [3] 5, 857 bis 863.

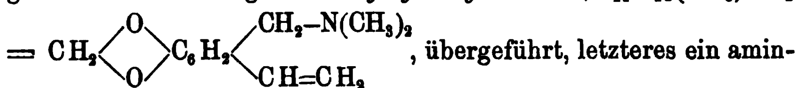
Derselbe[1]) erhielt auf analogem Wege auch einen *violetten Farbstoff aus Codeïn*, der sich dem entsprechenden Morphinderivat ganz ähnlich verhielt und ein violettes *Platinsalz*, $C_{17}H_{18}NO_4(CH_3)=N-C_6H_4N(CH_3)_2 . H_2PtCl_6$, lieferte.

In einer Mittheilung aus dem Laboratorium der Fabrik von E. Merck[2]) in Darmstadt wird über *Pseudocodeïn*, *ein neues Codeïnderivat*, berichtet; dasselbe wurde bei der Darstellung von „Apocodeïn“[3]) erhalten. Vom Codeïn unterschied es sich durch die Form seiner nadeligen Krystalle, den höheren, bei 179° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch etwas geringere Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether. In 1,91 procentiger alkoholischer Lösung zeigte es $[\alpha]_D = -91{,}04^0$. Es war mit dem Codeïn isomer: $C_{18}H_{21}NO_3 . H_2O$; seine Salze waren im Allgemeinen mehr oder weniger schwer löslich und nadelförmig krystallisirt. Untersucht wurden: das *Hydrochlorat*, $C_{18}H_{21}NO_3 . HCl$, bei 217 bis 218° sinternd; das *Hydrobromat*, bei 228 bis 230° schmelzend; das *Nitrat*; das *Platindoppelchlorid*, $(C_{18}H_{21}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$; das *Quecksilberdoppelchlorid*, $[(C_{18}H_{21}NO_3 . HCl)_2 . 3 HgCl_2]_2 . 3 H_2O$ (?), und das *Pikrat*, $C_{18}H_{21}NO_3 . C_6H_3N_3O_7$, mit dem Schmelzpunkt 209 bis 210°. — Die pharmakologische Prüfung durch Kobert ergab eine theilweise der des Codeïns ähnliche, jedoch schwächere *Wirkung*; eine therapeutische Verwendung erscheint ausgeschlossen.

M. Freund und C. Dormeyer[4]) beschrieben in einer elften Abhandlung über das *Hydrastin*[5]) die *Methylderivate des Hydrohydrastinins*[6]). Letzteres, $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-NCH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\right.$, stellten Sie zu diesen Versuchen durch Reduction des *Hydrastinins* in schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam dar. Beim Zusammenbringen mit Jodmethyl in Methylalkohol lieferte es *Hydrohydrastininmethyljodid*, $C_{11}H_{13}NO_2 . CH_3J$, welches aus heißem

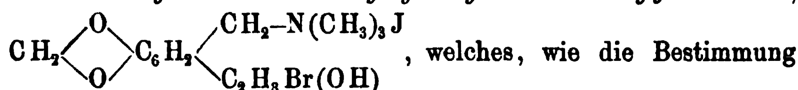
1) Compt. rend. 113, 747 bis 749; Bull. soc. chim. [3] 6, 905 bis 907. — 2) Arch. Pharm. [3] 29, 161 bis 164. — 3) Vgl. JB. f. 1874, 864. — 4) Ber. 1891, 2730 bis 2741; 3164. — 5) Achte bis zehnte Abhandlung: JB. f. 1890, 2068 ff. — 6) Freund und Will, JB. f. 1887, 2189 f.; Roser, JB. f. 1888, 2274.

Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 227 bis 228° krystallisirte. Dieses war (ebenso wie das früher bereitete entsprechende Aethylderivat) gegen Alkali sehr beständig. Dagegen wurde das daraus durch Digestion mit Chlorsilber erhaltene *Hydrohydrastininmethylchlorid* — welches ein *Platinsalz*, $(C_{11}H_{13}NO_2.CH_3)_2PtCl_6$, in Nädelchen vom Schmelzpunkte 230° gab — durch Kalilauge in *Methylhydrohydrastinin*, $C_{11}H_{12}(CH_3)NO_2$



$= CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-N(CH_3)_2}_{CH=CH_2}$, übergeführt, letzteres ein aminartig riechendes, in Wasser so gut wie unlösliches, nicht unzersetzt destillirbares Oel von stark basischen Eigenschaften. Das *Hydrochlorid* des Methylhydrohydrastinins war amorph; sein citronengelbes, krystallinisches *Platindoppelchlorid*, $(C_{12}H_{15}NO_2)_2.H_2PtCl_6$, schmolz bei 171°; das *Hydrojodat*, $C_{12}H_{15}NO_2.HJ$, krystallisirte aus heifsem Wasser in sechsseitigen Prismen vom Schmelzpunkte 220 bis 221°. Das Methylhydrohydrastinin vereinigte sich, in energischer Reaction, mit Jodmethyl zu dem in sechsseitigen Säulen krystallisirenden, bei 216 bis 217° schmelzenden *Methylhydrohydrastininmethyljodid*, $C_{12}H_{15}NO_2.CH_3J$. Dieses wurde durch Kochen mit Alkali nicht verändert; für sich erhitzt aber spaltete es anscheinend Trimethylamin ab. Mit Chlorsilber gab es *Methylhydrohydrastininmethylchlorid*, $C_{12}H_{15}NO_2$ CH_3Cl, welches aus Wasser in mikroskopischen Säulchen, aus Alkohol in Blättchen krystallisirte, bei 211° schmolz und ein *Platinsalz*, $(C_{12}H_{15}NO_2.CH_3)_2PtCl_6$, als undeutlich krystallinischen, fast unlöslichen Niederschlag vom Schmelzpunkte 221°, sowie ein *Goldsalz*, $C_{12}H_{15}NO_2.CH_3AuCl_4$, als krystallinisches, schwer lösliches Präcipitat vom Schmelzpunkte 153° lieferte. Das freie *Methylhydrohydrastininmethylhydroxyd* wurde als Syrup erhalten. — Durch Einwirkung von Brom auf Methylhydrohydrastinin in Schwefelkohlenstofflösung entstand eine aus heifsem Wasser in octaëdrischen Krystallen vom Schmelzpunkte 187° sich absetzende Verbindung, $C_{12}H_{14}NO_2Br$, welche wahrscheinlich aus einem zunächst gebildeten Dibromid durch Bromwasserstoffabspaltung gebildet war, und bezüglich welcher noch zu untersuchen blieb

ob sie *Monobrommethylhydrohydrastinin* oder aber *Methylhydrohydrastiniumbromid* sei. — Bei der Behandlung von Methylhydrohydrastininmethyljodid mit Brom wurde Jod ausgeschieden. Das entsprechende Chlorid lieferte mit Bromwasser, neben einem gelatinösen Niederschlag, eine Lösung, die eingeengt keine Neigung zur Krystallisation zeigte, nach der Umsetzung mit Jodkalium aber Prismen vom Schmelzpunkte 177° ergab; diese stellten das *Bromhydrin des Methylhydrohydrastininmethyljodids* vor,



, welches, wie die Bestimmung des verbrauchten Broms zeigte, aus einem zuerst gebildeten Dibromid durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl entstanden war.

C. Rüdel [1]) unterwarf die *Alkaloïde von Berberis aquifolium* [2]) *und Berberis vulgaris* einem vergleichenden Studium. Die Arbeit, welche sich direct an Untersuchungen von Stubbe [3]) anschliefst, führte zu dem Ergebnifs, dafs die aus der Wurzel der erstgenannten Pflanze zu gewinnenden Alkaloïde identisch sind mit denjenigen aus der Wurzel der letztgenannten: *Berberin*, *Oxyacanthin* [4]) und *Berbamin* [4]); dafs aber das Oxyacanthin nicht, wie Hesse [4]) annahm, mit Berbamin, $C_{18}H_{19}NO_3$, isomer, sondern damit homolog: $C_{19}H_{21}NO_3$, sei. Die Abscheidung der einzelnen Alkaloïde geschah in Anlehnung an die Angaben Hesse's. — Das *Berberin* wurde zur Reindarstellung wieder in die *Acetonverbindung* [3]), $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$, übergeführt, sowie in Gestalt des *Sulfats*, $C_{20}H_{17}NO_4 . H_2SO_4$, des *Nitrats*, $C_{20}H_{17}NO_4 . HNO_3$, des *Hydrochlorats*, $C_{20}H_{17}NO_4 . HCl . 4H_2O$, und des *Platindoppelsalzes*, $(C_{20}H_{17}NO_4)_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$, näher charakterisirt. Bei der Reduction seines Hydrochlorids mit Zink und Schwefelsäure ergab das aus Berberis vulgaris dargestellte Alkaloïd bei 166° schmelzendes *Tetrahydroberberin*, ohne das von Gaze [5]), aus Hydrastis-Berberin, erhaltene und als Tetrahydromethylberberin ange-

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 29, 631 bis 666. — [2]) Vgl. Parsons, JB. f. 1882, 1172. — [3]) Vgl. JB. f. 1890, 2075. — [4]) JB. f. 1886, 1724 f. — [5]) JB. f. 1890, 2075 ff. (Hydromethylberberin).

sprochene Nebenproduct. — Das *Oxyacanthin* setzte sich aus heifsem Ligroïn in Krystallwärzchen ab, die nach dem Waschen mit Aether bei 202 bis 204° schmolzen. (Für andere Präparate wurden nicht unerheblich niedrigere Schmelztemperaturen beobachtet.) In seinen Reactionen zeigte es manche Aehnlichkeit mit Morphin, während es sich von dem isomeren Thebaïn ganz verschieden verhielt. Das *Sulfat*, $(C_{19}H_{21}NO_3)_2 . H_2SO_4 . 4 H_2O$, — das zur Abscheidung dienende Salz — bildete weifse, warzenförmig aggregirte Nädelchen; das *Hydrochlorat*, $C_{19}H_{21}NO_3 . HCl . 2 H_2O$, zu Drusen vereinigte Warzen; das *Platinsalz*, $(C_{19}H_{21}NO_3)_2 . H_2PtCl_6 . 5 H_2O$, ebenso wie das *Goldsalz*, $C_{19}H_{21}NO_3 . HAuCl_4 . 4 H_2O$, einen amorphen Niederschlag. — Das *Berbamin*, $C_{18}H_{19}NO_3$, schied sich aus Ligroïn theils amorph, theils in Warzen aus, deren Schmelztemperatur, gänzlich abweichend von der Angabe Hesse's, bei 197 bis 210°, also annähernd so wie beim Oxyacanthin, gefunden wurde. In seinen Reactionen zeigte es völlige Uebereinstimmung mit letzterem. *Berbaminsulfat*, $(C_{18}H_{19}NO_3)_2 . H_2SO_4 . 4 H_2O$, krystallisirte in weifsen Blättchen oder Nadeln; das *Platinsalz*, $(C_{18}H_{19}NO_3)_2 . H_2PtCl_6 . 5$ oder $. 6 H_2O$, war, wieder abweichend von Hesse's Beschreibung, ein amorphes, gelbes Pulver; ebenso das *Goldsalz*, $C_{18}H_{19}NO_3 . HAuCl_4 . 5 H_2O$.

Von G. König[1]) liegt eine Arbeit vor über die *Alkaloïde aus der Wurzel von Sanguinaria canadensis*. Durch ein langwieriges Trennungsverfahren gelang es Ihm, aus dieser zu isoliren: *Chelerythrin*[2]), $C_{21}H_{17}NO_4$, und *Sanguinarin*[2]), $C_{20}H_{15}NO_4$; ein als *γ-Homochelidonin* bezeichnetes Alkaloïd, $C_{21}H_{21}NO_5$, das vielleicht von etwas *β-Homochelidonin*[3]) begleitet war, und endlich *Protopin*[3]), $C_{20}H_{17}NO_5$. Chelidonin dagegen wurde nicht aufgefunden. — Das *Chelerythrin* war in relativ gröfster Menge vorhanden; es resultirte beim schliefslichen Umkrystallisiren aus Essigäther in nur noch blafsröthlichen, rhomboëdrischen Krystallen, die bei 203° schmolzen und ein *Alkoholat*, $C_{21}H_{17}NO . C_2H_6O$, vorstellten; der Alkohol wurde durch Erwärmen nicht

---

1) Zeitschr. Naturw. 63 (1890), 369 bis 426. — 2) JB. f. 1887, 2185; f. 1888, 2279 f. — 3) JB. f. 1890, 2087 ff.

ausgetrieben, wohl aber bei der Auflösung in Salzsäure. Das *Hydrochlorat*, $C_{21}H_{17}NO_4 . HCl$, krystallisirte in citronengelben Nadeln, und zwar aus wässeriger Lösung mit 5, aus alkoholischer mit 4 Mol. Wasser; es gab ein *Golddoppelsalz*, $C_{21}H_{17}NO_4 . HAuCl_4$, in braunen Nadeln vom Schmelzpunkte 233° (uncorr.), ein *Platinsalz*, $(C_{21}H_{17}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$, in goldgelben Nädelchen. *Aus Chelidonium majus dargestelltes Chelerythrin* erwies sich mit diesem Alkaloïde identisch. — Das *Sanguinarin* wurde bei der Krystallisation aus Essigäther in weifsen Nadeln erhalten, die bei 211° schmolzen und der Analyse gemäfs als $(C_{20}H_{15}NO_4)_2 . C_2H_6O$ sich zeigten; der Alkohol wurde bei 100° nicht abgegeben, trat aber bei der Salzbildung aus. Das *Hydrochlorat* dieses Sanguinarins, $C_{20}H_{15}NO_4 . HCl$, krystallisirte aus Wasser in bis 1 cm langen, dünnen, rothen Nadeln mit 5, aus Alkohol in derberen, ziegelrothen Formen mit 2 Mol. Wasser; das *Nitrat*, $C_{20}H_{15}NO_4 . HNO_3 . H_2O$, schofs in leuchtend rothen Nädelchen an; das *Goldsalz*, $C_{20}H_{15}NO_4 . HAuCl_4$, bildete einen rothen, das *Platinsalz*, $(C_{20}H_{15}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$, einen dunkelgelben Niederschlag; beide waren amorph. Dieses Sanguinarin ist nach dem Obigen als nächstniedrigeres Homologes des Chelerythrins anzusehen. — Das *γ-Homochelidonin* schied sich aus Essigäther in farblosen Nadeln oder „rhomboëdrischen“ Tafeln ab, die bei 100° etwas über 11 Proc. ihres Gewichtes abgaben, ein wahrscheinlich auf einem Gehalt an Essigäther beruhendes Factum [1]); bei der angegebenen Temperatur getrocknet, zeigten sie den Schmelzpunkt 169° und die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_5$. Gegen Reagentien verhielt das γ-Homochelidonin sich ganz wie das isomere β-Derivat. Sein *Platinsalz*, $(C_{21}H_{21}NO_5)_2 . H_2PtCl_6 . 3H_2O$, wurde als hellgelber, pulveriger Niederschlag erhalten. Das aus der Sanguinariawurzel nur in ganz geringer Menge gewonnene, als *β-Homochelidonin* angesprochene Alkaloïd wurde in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 159° beobachtet. — Das *Protopin* wurde aus Chloroform und Alkohol, aus Essigäther oder Aceton in Warzen

---

[1]) Das Molekularverhältnifs ist nicht angegeben; die gefundene Abnahme würde 1 Mol. $C_4H_8O_2$ auf 2 Mol. $C_{21}H_{21}NO_5$ entsprechen.

vom Schmelzpunkte 202°, seltener in „rhomboëdrischen“ Kryställchen vom Schmelzpunkte 207°, erhalten. Sein *Hydrochlorat*, $C_{20}H_{17}NO_5.HCl$, trat in Nadeln oder „rhomboëdrischen“ Krystallen auf; das *Goldsalz*, $C_{20}H_{17}NO_5.HAuCl_4$, bildete einen amorphen, braunen Niederschlag, der bei 182° schmolz, das *Platinsalz*, $(C_{20}H_{17}NO_5)_2.H_2PtCl_6.3H_2O$, eine anfangs flockige, dann krystallinisch werdende, hellgelbe Fällung. Zur Darstellung dieser Salze wurde übrigens theilweise auch Chelidonium-Protopin verwendet.

F. Adermann [1]) untersuchte die *Alkaloïde aus den Wurzelknollen von Corydalis cava* [2]). Das eine derselben, welches Er als *Corydalin* [2]) bezeichnet, hatte die Zusammensetzung $C_{22}H_{21}NO_4$, wonach es vielleicht ein Homologes des sich ähnlich verhaltenden Fumarins [2]) sein könnte; über den Schmelzpunkt findet sich leider (wenigstens in der vorliegenden Quelle) nichts angegeben. Das zweite Alkaloïd, bei 138° schmelzend, erwies sich als ein *Isotetrahydroberberin*, $C_{20}H_{21}NO_4$ [3]); es wurde durch Chromsäure zu Berberin oxydirt. Ein drittes Alkaloïd wurde nur als unkrystallinische Masse erhalten.

H. Beckurts und P. Nehring [4]) berichteten in einer umfassenden Arbeit über die *Alkaloïde der Angosturarinde*, sowie andere Bestandtheile dieser von der Rutacee *Cusparia trifoliata* s. *Galipea officinalis* abstammenden Droge. Die Alkaloïde waren zum gröfsten Theil in freiem Zustande vorhanden und direct mit Aether extrahirbar; das ätherische Extract lieferte bei der Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Wasser einerseits einen grüngelben Niederschlag, welcher aus dem Sulfat des von Körner und Böhringer [5]) beschriebenen *Cusparins* [6]) bestand, andererseits eine Lösung, aus welcher durch Soda ein Basengemenge

---

[1]) Chem. Centr. 1891, I, 978 (Ausz. aus Dissertation, Dorpat 1890; durch Repertorium d. Pharm. 2, 43). — [2]) Vgl. Reichwald, JB. f. 1889, 2010 ff. — [3]) Vgl. S. 2115. — [4]) Arch. Pharm. [3] 29, 591 bis 618. — [5]) JB. f. 1883, 1355. — [6]) Den von Saladin [Berzelius' JB. 14 (f. 1833), 323] als *Cusparin* bezeichneten Körper (vgl. auch Cazeneuve, JB. f. 1874, 911 f.) glauben die Obigen als möglicherweise identisch mit dem von Ihnen *Angosturin* genannten Bitterstoff ansehen zu dürfen.

gefällt wurde. Letzteres wurde mit Petroläther aufgenommen und durch langwierige fractionirte Abscheidungen aus diesem in seine Bestandtheile zerlegt, zu deren völliger Reindarstellung aufserdem eine fractionirte Krystallisation der Sulfate vorzunehmen war. Derart wurden isolirt: ein weiterer Antheil von *Cusparin*; ein mit dem Galipeïn von Körner und Böhringer identisches Alkaloïd (l. c.), von Ersteren *Galipin* genannt; endlich zwei neue Alkaloïde, *Cusparidin* und *Galipidin*. Eine weitere Menge dieser vier Körper wurde der mit Aether erschöpften Rinde mittelst 95procentigen Alkohols entzogen, aus dem erhaltenen Extracte nach Zusatz von Natriumcarbonat mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung in derselben Weise, wie es oben beschrieben ist, isolirt. Die Gesammtausbeute betrug etwa 2 Proc.; sie setzte sich vorwiegend aus Galipin und Cusparin zusammen, während das Galipidin in der geringsten Quantität vorhanden war. Die Formeln und die wichtigsten Eigenschaften der gewonnenen Alkaloïde ergeben sich aus der folgenden Uebersicht:

Galipin, $C_{20}H_{21}NO_3$, feine, weifse Nadeln, Schmelzpunkt 115,5°; Salze hochgelb gefärbt.	*Cusparin*, $C_{20}H_{19}NO_3$, durchsichtige Nadeln, oft warzig aggregirt, Schmelzpunkt 89°; Salze weifs, in Wasser schwer löslich.
Galipidin, $C_{19}H_{19}NO_3$, weifse, rhomb. Blättchen, Schmelzpunkt 111°; Salze schwach gelb gefärbt.	*Cusparidin*, $C_{19}H_{17}NO_3$ [1]), weifses, nadeliges Krystallmehl oder undurchsichtige Nadeln in Rosetten, Schmelzpunkt 78°; Salze weifs, mäfsig löslich.

Das *Galipin* gab folgende *Salze*: $C_{20}H_{21}NO_3 . HCl . 4H_2O$, Blättchen; $C_{20}H_{21}NO_3 . HBr$, Nadeln; $C_{20}H_{21}NO_3 . H_2SO_4 . xH_2O$, Nädelwarzen; $(C_{20}H_{21}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, mikroskopische Nädelchen, bei 174 bis 175° schmelzend; $C_{20}H_{21}NO_3 . HAuCl_4$, braunrothe, mikroskopische Nädelchen, bei 175 bis 176° schmelzend. Mit Methyljodid auf 125° erhitzt, lieferte das Alkaloïd *Galipinmethyljodid*, $C_{20}H_{21}NO_3 . CH_3J$, welches aus heifsem Wasser in citronengelben

---

1) Diese Formel schreiben Körner und Böhringer dem Cusparin (Schmelzpunkt 92°) zu.

Nädelchen vom Schmelzpunkte 146° krystallisirte. — Das *Galipidin* erzeugte folgende *Salze*: $C_{19}H_{19}NO_3 . HCl . 3H_2O$, Nadeln; $C_{19}H_{19}NO_3 . HBr$, mikroskopische Nädelchen; $(C_{19}H_{19}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, ein kaum löslicher, bei 182° schmelzender Niederschlag; $C_{19}H_{19}NO_3 . HAuCl_4$, ein schokoladenbrauner, mikrokrystallinischer, bei 167° schmelzender Niederschlag. *Galipidinmethyljodid*, $C_{19}H_{19}NO_3 . CH_3J$, aus den Componenten durch Erhitzen auf 100° dargestellt, bildete ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 142°. — Vom *Cusparin* wurden folgende *Salze* analysirt: $C_{20}H_{19}NO_3 . HCl . 3H_2O$; $C_{20}H_{19}NO_3 . HBr$; $(C_{20}H_{19}NO_3)_2 . H_2SO_4 . 7H_2O$, sämmtlich nadelförmig; $(C_{20}H_{19}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, bei 179° schmelzende Nädelchen; $C_{20}H_{19}NO_3 . HAuCl_4$, ein hellbraunes mikrokrystallinisches, bei 165° schmelzendes Pulver. *Cusparinmethyljodid*, $C_{20}H_{19}NO_3 . CH_3J$, schofs aus heifsem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 186° an. — Vom *Cusparidin* sind beschrieben die *Salze*: $C_{19}H_{17}NO_3 . HCl . 3H_2O$, Blättchen oder Nadeln; $C_{19}H_{17}NO_3 . HBr$, Prismen; $(C_{19}H_{17}NO_3)_2 . H_2SO_4 . 3H_2O$, spiefsige Nadeln; $(C_{19}H_{17}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, ein bei 182° schmelzendes, hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver; $C_{19}H_{17}NO_3 . HAuCl_4$, schokoladenfarbige, bei 167° schmelzende Nädelchen. *Cusparidinmethyljodid*, $C_{19}H_{17}NO_3 . CH_3J$, stellte ein hellgelbes, krystallinisches Pulver vor; es schmolz bei 149°. — Aufser diesen Alkaloïden schieden die Genannten noch die nachstehenden Bestandtheile aus der untersuchten Droge ab: das *ätherische Angosturarindenöl* [1]), ein ziemlich complicirtes Gemisch, bezüglich dessen ein abgeschlossenes Resultat noch nicht erlangt wurde; einen, wie schon bemerkt, als *Angosturin* bezeichneten Bitterstoff, $C_9H_{12}O_5$, der in Weingeist und in Wasser löslich war, nicht aber in Aether, und durch letzteren aus der eisessigsauren Lösung als weifses Krystallpulver vom Schmelzpunkte 58° gefällt wurde; endlich eine in alkalischer Lösung schön fluorescirende, krystallinische (Keton- oder Aldehyd-?) *Säure*, welche in Gestalt ihres hellgelben, krystallinischen *Bleisalzes*, $(C_8H_{11}O_6)_2Pb . 4H_2O$, isolirt wurde und offenbar das Spaltungsproduct eines *Glycosides*

---

[1]) JB. f. 1858, 444.

vorstellte; dem entsprechend gab das Filtrat jenes Bleisalzes die allgemeinen *Glycosen*-Reactionen.

W. R. Dunstan und W. H. Ince[1]) führten eine Untersuchung des *Aconitins aus Aconitum napellus* aus. Das Ihnen vorliegende Alkaloïd war nach der von Williams[2]) beschriebenen Methode dargestellt. Zur Reinigung wurde es zunächst aus Aetheralkohol umkrystallisirt und darauf die Lösung seines Hydrochlorids mit dem fünften Theile der zur völligen Ausfällung nöthigen Menge Goldchlorid versetzt, wodurch eine noch vorhandene basische Beimengung mit höherem Kohlenstoffgehalt entfernt wurde. Das aus dem Filtrat direct oder nach vorgängiger Ueberführung in das Golddoppelsalz (s. u.) abgeschiedene reine Aconitin bildete grofse, flache Prismen[3]), deren Schmelzpunkt bei 188,5° gefunden wurde[4]) (mit Thermometer ganz im Paraffinbad). Die Löslichkeit in Wasser ergab sich bei einer durch J. C. Umney ausgeführten Bestimmung fast zehnmal geringer, als wie Jürgens[4]) angegeben hat. Die Zusammensetzung entsprach am besten der Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$, welche zwei Atome Wasserstoff weniger als die von dem eben genannten Chemiker, zwei mehr als die von Wright und Luff[5]) gegebene, enthält. In alkoholischer Lösung zeigte es Rechtsdrehung: $[\alpha]_D = + 11,2^{\circ}$. Das *Hydrobromat* war dagegen linksdrehend: $[\alpha]_D = -30,9^{\circ}$. Das *Golddoppelsalz*, $C_{33}H_{45}NO_{12}.HAuCl_4$, war in Wasser wenig löslich, krystallisirte aber leicht aus Alkohol und schmolz bei 135,5°. Mit Goldchlorid ohne Salzsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammengebracht, gab das Alkaloïd *Aconitingoldchlorid*, $C_{33}H_{45}NO_{12}.AuCl_3$, in Krystallen vom Schmelzpunkte 129°. — Durch Erhitzen des Aconitins mit gesättigter Weinsäurelösung wurde, entsprechend den Angaben von Wright und Luff (l. c.), *Apo*- oder *Anhydroaconitin* erhalten[6]); aus der alkalisch gemachten Reactionsflüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, blieb es bei dessen Verdunsten in farblosen Kryställchen, $C_{33}H_{43}NO_{11}$,

[1]) Chem. Soc. J. 59, 271 bis 287. Als Mitarbeiter wird auch F. W. Passmore genannt. — [2]) JB. f. 1887, 2192. — [3]) Vgl. folgendes Referat. — [4]) JB. f. 1885, 1721 f. — [5]) JB. f. 1878, 902 f. — [6]) Vgl. dazu Mandelin, JB. f. 1885, 1720.

zurück, die bei 186,5° schmolzen. Sein zunächst als amorpher Niederschlag ausfallendes *Golddoppelsalz* wurde aus der alkoholischen Lösung beim Verdunsten in Krystallen der Zusammensetzung $C_{33}H_{43}NO_{11}.HAuCl_4$, vom Schmelzpunkte 141°, bei Zusatz von Wasser aber in solchen der Zusammensetzung $C_{33}H_{43}NO_{11}.HAuCl_4.H_2O$, und vom Schmelzpunkte 129°, gewonnen. In letzterer Form war es also mit dem Aconitingolddoppelchlorid isomer, in welches es aus verdünnt alkoholischer Lösung sich wieder umwandelte [1]). *Anhydroaconitingoldchlorid*, $C_{33}H_{43}NO_{11}.AuCl_3$, wurde in derselben Weise, wie die analoge Aconitinverbindung, dargestellt; es bildete Krystalle vom Schmelzpunkte 147,5°. — Das bei der Hydrolyse des Aconitins mit alkoholischer Kalilauge, neben *Benzoësäure*, entstehende *Aconin* wurde aus seiner Lösung in Chloroform durch Aether oder Petroleumäther als harzige, fast farblose Masse gefällt; in Wasser und Alkohol war es löslich. Nach dem Trocknen bei 100° gab es auf $C_{26}H_{41}NO_{11}$ stimmende Zahlen. Es konnte kein krystallisirtes Salz davon erhalten werden; das *Goldsalz*, $C_{26}H_{41}NO_{11}.HAuCl_4$, war ein blaſsgelber Niederschlag. — Die Ersteren haben endlich noch die Zersetzung des *Aconitins* beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur untersucht, doch sind Ihre Angaben darüber zu wenig genau, um hier wiedergegeben werden zu können.

A. E. Tutton [2]) maſs die bei obiger Untersuchung gewonnenen *Aconitin*-Krystalle. Dieselben, wie erwähnt, flache Prismen vorstellend, gehörten dem rhombischen System an; sie zeigten die Formen (010) $\infty\breve{P}\infty$, (100) $\infty\bar{P}\infty$, (110) ∞P, (120) $\infty\breve{P}2$, (101) $\bar{P}\infty$, (021) $2\breve{P}\infty$, (121) $2\breve{P}2$ [3]). Das Axenverhältniſs ergab sich zu 0,5456 : 1 : 0,3885. Die Krystalle waren parallel dem Makropinakoïd spaltbar; ihre optische Axenebene war das Brachypinakoïd.

E. Richards und A. Roger [4]) stellten *Aconitin* aus der

[1]) Der Krystallwassergehalt des betreffenden Anhydroaconitinsalzes wurde übrigens nicht direct bestimmt. — [2]) Chem. Soc. J. 59, 288 bis 290; Zeitschr. Kryst. 19, 178 bis 180. — [3]) Vgl. Jürgens, im vorigen Referat a. a. O. — [4]) Chemikerzeit. Repert. 15, 80 (Ausz. aus Chemist and Druggist 38, 205, 242).

Wurzel von *Aconitum napellus* dar mittelst eines Verfahrens, welches, in der vorliegenden Quelle wenigstens, als neu bezeichnet, in Wirklichkeit aber ganz identisch mit demjenigen von Williams ist, welches im vorvorigen Referat erwähnt wurde. Sie gewannen es in einer Ausbeute von 0,71 resp. 0,14 Proc., je nachdem frisches oder getrocknetes Material angewandt war. Es bildete „hexagonale Tafeln mit spitzen Enden“ [1]), schmolz bei 182 bis 184° und zeigte die Zusammensetzung $C_{33}H_{43}N_2O_{12}$ (? — „nicht... $C_{33}H_{43}NO_{12}$“). — Bei der Ueberführung in das Nitrat erlitt das Aconitin eine, wie angegeben wird, isomere Umwandlung; das aus diesem Salze regenerirte Alkaloïd besafs eine verstärkte Giftwirkung und schmolz bei 178 bis 180°; es wird von dem ursprünglichen „α“-*Aconitin* als β-*Aconitin* unterschieden [2]).

A. H. Allen [3]) hat, unter Mitwirkung von G. E. Scott-Smith, eine Methode zur Prüfung von *Aconitin*-Präparaten ausgearbeitet. Nach derselben wird zuerst die gesammte Alkaloïdmenge — welche nicht mehr als 30 bis 60 mg zu betragen braucht — aus ätherischer Lösung mit $^1/_{50}$-Normalsalz- oder -schwefelsäure heraustitrirt, unter Anwendung von Methylorange als Indicator; danach wird durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift und die gebildete Benzoë- beziehungsweise Veratrumsäure, nach geeigneter Zwischenbehandlung der Reactionsmasse, wieder aus ätherischer Lösung mit $^1/_{50}$-Normalbarytwasser heraustitrirt, unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator. Die letztere Bestimmung ist besonders wichtig, weil die Wirksamkeit der Präparate wesentlich durch den Gehalt an verseifbarem Alkaloïd bedingt ist [4]). — Das von Richards und Roger [5]) beschriebene β-*Aconitin* hält der Obige für identisch mit *Anhydro*- oder *Apoaconitin* [6]), auf dessen Anwesenheit wahrscheinlich die abnorm hohe Wirksamkeit mancher Aconitinpräparate beruhe [7]).

Im Laboratorium der Fabrik von E. Merck [8]) zu Darmstadt

[1]) Vgl. voriges Referat. — [2]) Vgl. folgendes Referat. (Die vorliegende Darstellung ist in Bezug auf das β-Aconitin nicht ganz verständlich.) — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 230 bis 233. — [4]) Vgl. Mandelin, JB. f. 1885, 1721. — [5]) Voriges Referat. — [6]) Vgl. Dunstan und Ince, S. 2121. — [7]) Vgl. Thudichum, JB. f. 1888, 2446. — [8]) Arch. Pharm. [3] 29, 164 bis 169.

wurden zwei *neue Alkaloïde aus Sabadillasamen* [1]) aufgefunden, das *Sabadin* und das *Sabadinin*. Beide zeigten die Eigenschaft, dafs sie, aus ihren Salzen durch Alkali in Freiheit gesetzt, zunächst gelöst blieben und erst beim Erwärmen in Flocken ausfielen. Das *Sabadin*, $C_{29}H_{51}NO_8$, wurde durch Ueberführung in das Nitrat rein erhalten. Aus Alkohol schied es sich als weifse, mikrokrystallinische Masse ab, bei sehr langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten Krystallen, aus Aether in kurzen Nadeln, vom Schmelzpunkte 238 bis 240°. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es anfangs eine gelbliche Färbung in grünlicher Fluorescenz, welche letztere allmählich erlosch, indem die Färbung in Roth und schliefslich Violett umschlug. Es wirkte schwach niesenerregend. Sein *Hydrochlorat*, $C_{29}H_{51}NO_8 . HCl . 2H_2O$, bildete weifse, ziemlich schwer lösliche Nadeln, die nach vorheriger Schwärzung um 282 bis 284° schmolzen; das *Hydrobromat* krystallisirte in Platten, das schwer lösliche *Nitrat*, $C_{29}H_{51}NO_8 . HNO_3$, in Nädelchen vom Schmelzpunkte 308°, das leicht lösliche *Sulfat*, nur schwierig, in Tafeln; das *Goldsalz*, $C_{29}H_{51}NO_8 . HAuCl_4$, fiel aus wässerig-alkoholischer Lösung in gelben, wolligen Nädelchen aus. — Das *Sabadinin*, $C_{27}H_{45}NO_8$, wurde als Sulfat isolirt; aus diesem mit Soda abgeschieden, der wässerigen Lösung mit Chloroform entzogen und aus Aether umkrystallisirt, bildete es haarförmige Nadeln, die oberhalb 160° Sinterung und dann Zersetzung zeigten. Mit concentrirter Schwefelsäure erzeugte es eine blutrothe Färbung. Es wirkte nicht niesenerregend. Sein *Hydrochlorat*, $C_{27}H_{45}NO_8 . HCl . 5H_2O$, wurde in gut ausgebildeten Krystallen erhalten; das ziemlich schwer lösliche *Sulfat*, $(C_{27}H_{45}NO_8 . H_2SO_4)_2 . (5 + 1)H_2O$, in Nadeln; das *Goldsalz*, $C_{27}H_{45}NO_8 . HAuCl_4$, setzte sich aus der wässerig-alkoholischen Lösung in gelben Blättchen ab. Ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure zufolge sind beide Basen tertiär. — Das Sabadinin war übrigens noch von einem *weiteren Alkaloïde* begleitet, welches aus Aether in derben Drusen krystallisirte und ebenfalls keinen bestimmten Schmelzpunkt besafs.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1890, 2092 f.

K. Fragner [1]) machte eine vorläufige Mittheilung über *Amaryllin* und *Bellamarin* [2]), zwei neue Alkaloïde, von welchen Er das erste aus den Zwiebeln von *Amaryllis formosissima*, das letztere aus denjenigen von *Am. belladonna* mittelst Alkohol ausgezogen hat. Das Amaryllin bildete kurze Nadeln, welche bei 196° unter Braunfärbung schmolzen, das Bellamarin längere Nadeln, die, ebenfalls unter Dunkelfärbung, bei 181° schmolzen.

O. Hesse [3]) berichtete über die *Verbindungen von Chinin mit Salzsäure.* Er fand, dafs das *neutrale Hydrochlorat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl . 2 H_2O$, nach dem Entwässern bei 158 bis 160° schmelze. Eine bei 15° gesättigte wässerige Lösung des Salzes setzte bei 0° bisweilen, anstatt der gewöhnlichen, asbestartigen Nadeln, grofse pyramidale Krystalle des monoklinen Systems ab, welche die Zusammensetzung $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl) . 3 H_2O$ zeigten [4]). — Das bisher auf nassem Wege noch nicht gewonnene *saure Hydrochlorat* stellte der Genannte dar, indem Er die durch Zersetzung des sauren Sulfats mit Chlorbaryum oder durch Zusatz von Salzsäure zum neutralen Hydrochlorat erhaltene Lösung bei gelinder Wärme eindampfte; das Salz schied sich dann theils in concentrisch gruppirten Nadeln, theils als gelatinöse Masse ab, welche letztere sich aber nach einiger Zeit in die Nadelform umwandelte. In gepulvertem Zustande reflectirte es das Sonnenlicht deutlich blau; seine Zusammensetzung war $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 HCl$, ohne Krystallwasser. Die Bildung eines derart constituirten Hydrochlorats aus wässeriger Lösung kann demnach, entgegen Lippmann und Fleifsner [5]), als charakteristisch für das von Ihnen aus Hydrojodchinin erhaltene *Isochinin*, zum Unterschiede vom Chinin, nicht anerkannt werden.

E. Grimaux und A. Arnaud [6]) gelang die *Umwandlung von Cupreïn in Chinin* durch Erhitzen des ersteren mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol und Halogenmethyl; das

---

[1]) Ber. 1891, 1498 bis 1500. — [2]) Im Original steht Belamarin. — [3]) Ann. Chem. 267, 142 bis 144. — [4]) Es ist bemerkenswerth, dafs das bei sehr niedriger Temperatur krystallisirte Salz weniger Wasser enthielt, als das gewöhnliche Salz. (*C. L.*) — [5]) Siehe S. 2131 f. — [6]) Compt. rend. 112, 774 bis 775.

Chinin stellt demnach thatsächlich, wie schon Hesse[1]) vermuthete, *Cupreïnmethyläther* vor. Bei mehrstündigem Kochen von sorgfältig gereinigtem Cupreïn mit der theoretischen Menge Natrium und überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung entstanden das *Mono-* und das *Dimethyladditionsproduct des Methylcupreïns*, jenes in weifsen Nadeln krystallisirend, dieses, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2CH_3J$, in gelben Prismen vom Schmelzpunkte 167 bis 168°, und $[\alpha]_D = -150,8°$ zeigend. Beide Verbindungen erwiesen sich identisch mit den entsprechenden Derivaten des natürlichen Chinins: *Chininmonomethyljodid* und *Chinindimethyldijodid*[2]). Das *Cupreïndimethyldijodid*[3]) schmolz erst bei 235 bis 237°. Durch Anwendung von Chlormethyl an Stelle von Jodmethyl bei der Reaction und Erhitzen des Ingredienzgemisches im Rohr auf 100° wurde *Chinin* selbst gewonnen. — Die Ersteren weisen bei dieser Gelegenheit darauf hin, dafs in den Pflanzenstoffen sehr häufig Methyl, niemals aber Aethyl gefunden sei; die Bildung der Methylgruppe ist nach Ihrer Ansicht auf eine Reduction des bei der Assimilation gebildeten Formaldehyds zurückzuführen.

O. Hesse[4]) fand bei Versuchen über das *Verhalten des Cupreïns und Chinins zu Jodmethyl* die obige Angabe von Grimaux und Arnaud über die Bildung von *Chininmono-* und *-dimethyljodid aus Cupreïn* bestätigt; die Ausbeute daran entsprach jedoch kaum mehr als der Hälfte des angewandten Cupreïns. Chininmonomethyljodid erhielt Er in farblosen Nadeln, Chinindimethyldijodid, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2CH_3J . 3H_2O$, in gelben Tafeln, die, entwässert, nach vorheriger Dunkelfärbung zwischen 158 und 162° schmolzen. Durch Chlorsilber wurde letzteres Derivat in das *Dichlorid* übergeführt, welches blafsgelbe Nadeln bildete und folgende Doppelsalze lieferte: *Chinindimethyleisenchlorid*, als eigelben, krystallinischen Niederschlag; *Chinindimethylplatinchlorid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . (CH_3)_2PtCl_6 . 2H_2O$, als dunkelgelbe, körnig-krystallinische Fällung; *Chinindimethylgoldchlorid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2CH_3AuCl_4$, als gelben, flockigen Niederschlag. — *Cupreïndimethyldijodid* ge-

---

[1]) JB. f. 1885, 1711. — [2]) Vgl. Claus und Mallmann, JB. f. 1881, 962 f. — [3]) Vgl. folgendes Referat. — [4]) Ann. Chem. 266, 240 bis 245.

wann der Erstere bei einer neuen Darstellung [1]) in Prismen der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2CH_3J . 3H_2O$, die nach vorheriger Schwärzung gegen 210° schmolzen. Das daraus mittelst Chlorsilber bereitete *Dichlorid* krystallisirte in blafsgelben Nadeln und gab ein *Platindoppelsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . (CH_3)_2PtCl_6$ (bei 100°), als orangefarbigen, körnigen Niederschlag.

E. Grimaux und A. Arnaud [2]) stellten ferner (S. 2125) eine als *Chinäthylin* bezeichnete, mit dem Chinin homologe Base dar, indem Sie *Cupreïn* — das vorher von jeder Spur Chinin befreit war — in einer alkoholischen Lösung von (1½ Atomen) Natrium mit der entsprechenden Menge Aethylchlorid beziehungsweise -bromid auf 120 bis 130° oder, was besser zu sein schien, mit Aethylnitrat auf 95 bis 100° während 12 bis 15 Stunden erhitzten. Aus der schwefelsauren Lösung wurde das Chinäthylin, $C_{19}H_{21}N_2O(OC_2H_5)$, durch Ammoniak als amorphes Hydrat gefällt; dieses begann bei 60° zu schmelzen, während die daraus durch vorsichtiges Trocknen, zuletzt bei 100 bis 125°, erhaltene wasserfreie Base erst bei 160° sich verflüssigte. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung blieb das Chinäthylin als Firnifs zurück. Dagegen wurde es aus mit Aether gesättigtem wässerigem Ammoniak, worin es etwas löslich war, in langen Nadeln gewonnen, die ebenfalls ein Hydrat vorstellten [3]). Die schwefelsaure Lösung war stark fluorescirend. In alkoholischer Solution zeigte es $[\alpha]_D = -169,4°$: diese Gröfse liegt zwischen den betreffenden, unter gleichen Bedingungen erhaltenen Constanten für Cupreïn: —173,3°, und Chinin: —167,5°. Das *basische* (neutrale) *Sulfat* krystallisirte aus kochend gesättigter Lösung in schwer löslichen Blättern: $(C_{21}H_{26}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 . H_2O$; aus verdünnterer Lösung schied es sich als Gallerte aus, mit höherem Wassergehalt. Das *normale* (saure) *Sulfat*, $C_{21}H_{26}N_2O_2 . H_2SO_4 . 8H_2O$, bildete rasch verwitternde, achtseitige Prismen. Mit Jod in Alkohol und Jodwasserstoffsäure gab es eine *Perjodidverbindung* in granatrothen Nädelchen.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1711. — [2]) Compt. rend. 112, 1364 bis 1367. — [3]) Der Krystallwassergehalt ist nicht angegeben.

Ed. Lippmann[1]) fand es zur Darstellung eines in anderem Sinne mit dem Chinin homologen Alkaloïdes, des *Methylchinins* von Claus und Mallmann[2]), zweckmäfsig, das Chininmethyljodid nicht, wie Diese gethan hatten, direct mit Alkali zu behandeln, sondern dasselbe zunächst in *Chininmethyl(ammonium)-sulfat* überzuführen und letzteres, welches in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildete, dann mit überschüssiger Natronlauge auf 140° zu erhitzen. Das derart in reichlicher Menge gebildete Methylchinin, [$C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$], blieb beim Verdunsten der ätherischen Lösung als gelbliches Oel zurück. Es gab ein tiefgelbes, krystallinisches *Platindoppelsalz*, $C_{21}H_{26}N_2O_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$[3]).

O. Hesse[4]) berichtete über *Sulfosäuren einiger Chinaalkaloïde*. Beim Auflösen von schwefelsaurem *Chinin*, *Conchinin*, *Cinchonidin* und *Cinchonin* in rauchender Schwefelsäure war zunächst die Entstehung der von Ihm früher[5]) mittelst concentrirter Schwefelsäure erhaltenen „*Isobasen*“ zu beobachten; die Reaction ging indessen alsbald weiter, unter Bildung der Sulfosäuren dieser Umlagerungsproducte. Dieselben wurden durch Eindunsten ihrer mit Baryt von Schwefelsäure befreiten Lösungen und Austrocknen als hellbraune bis fleischfarbige Pulver gewonnen[6]). Die *Isochininsulfosäure*, $C_{20}H_{23}N_2O_2(SO_3H)$, zeigte in Lösung schwach saure Reaction, starke Linksdrehung, blaue Fluorescenz sowie mit Chlor und Ammoniak Grünfärbung. Sie gab ein *Golddoppelsalz*, $C_{20}H_{23}N_2O_2(SO_3H) . HAuCl_4$ (bei 100°), als gelben, flockigen Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure leicht löste. Die *Isoconchininsulfosäure*, $C_{20}H_{23}N_2O_2(SO_3H)$, glich der vorigen Säure, nur war sie schwach rechtsdrehend. Die *Isocinchonidinsulfosäure*, $C_{19}H_{21}N_2O(SO_3H)$, lenkte ebenfalls nach rechts ab; ihr *Golddoppelsalz*, $C_{19}H_{21}N_2O(SO_3H) . HAuCl_4$ (bei 100°), fiel in gelben Flocken aus. Die *Isocinchoninsulfosäure* lieferte ein

---

[1]) Monatsh. Chem. 12, 512 bis 514; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 481 bis 483. — [2]) JB. f. 1881, 963. — [3]) Claus und Mallmann erhielten ein rein gelbes, kaum krystallinisches Doppelsalz mit nur 1 Mol. Wasser. (*C. L.*) — [4]) Ann. Chem. 267, 138 bis 142. — [5]) JB. f. 1887, 2201 f. — [6]) Vgl. dazu Schützenberger, JB. f. 1858, 370 f.

Golddoppelsalz der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}N_2O(SO_3H).HAuCl_4.2H_2O$. — *Chinin-* und *Cinchonidinsulfosäure* resultirten, zunächst in Gestalt ihrer *schwefelsauren Salze*, als die entsprechenden, gut getrockneten Alkaloïd-„Tetrasulfate“ mit Essigsäureanhydrid befeuchtet wurden. Durch Lösen der aufgequollenen Salzmassen in Wasser und Neutralisation mit Ammoniak wurden daraus die Sulfosäuren für sich erhalten und durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die *Chininsulfosäure*, $C_{20}H_{23}N_2O_2(SO_3H).2(?)H_2O$, bildete kleine, weiſse Prismen, welche, bei 120° entwässert, bei 209° schmolzen, anscheinend unter Bildung von Isochininsulfosäure. Ihre salzsaure Lösung war linksdrehend; das *Platindoppelsalz* derselben, $[C_{20}H_{23}N_2O_2(SO_3H)]_2.H_2PtCl_6.8H_2O$, krystallisirte in Nadeln. Die *Cinchonidinsulfosäure*, $C_{19}H_{21}N_2O(SO_3H).H_2O$, setzte sich in weiſsen Nädelchen ab, die nach dem Entwässern bei 225° schmolzen. Ihre salzsaure Lösung drehte ebenfalls nach links. Das *Platindoppelsalz*, $[C_{19}H_{21}N_2O(SO_3H)]_2.H_2PtCl_6.3H_2O$, bildete orangefarbige Nadeln. — Aus *Hydrocinchonin* [1]) wurde mittelst rauchender Schwefelsäure in geringer Menge *Hydrocinchoninsulfosäure* gewonnen, in weiſsen Nädelchen, die jedoch immer mit etwas freiem Hydrocinchonin gemengt waren [2]).

E. Jungfleisch und E. Léger [3]) wendeten sich in einer Abhandlung über *Isocinchonin* gegen die von Hesse [4]) über die Isomerisation des Cinchonins durch Schwefelsäure gemachten Angaben, welche Ihre früheren [5]) Resultate theilweise in Frage stellen. Bei Wiederholung der Reaction unter den von Hesse gewählten Bedingungen — mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur — konnten Sie immer aus dem ätherlöslichen Producte neben *Cinchonigin* [6]), welches der genannte Chemiker mit dem „Isocinchonin“ identificirt hat, in ungefähr gleicher Ausbeute das *Cinchonilin* [7]) abscheiden, und auſserdem, in geringerer Menge, eine dritte, unkrystallisirbare

1) Vgl. JB. f. 1887, 2202. — 2) Analytische Zahlen sind der Abhandlung nicht beigegeben. — 3) Compt. rend. 112, 942 bis 944. — 4) JB. f. 1890, 2099 f. — 5) JB. f. 1888, 2285 f. — 6) Daselbst. — 7) Daselbst, S. 2287.

Base. Letztere fand sich in der nach Abtrennung des Cinchonigin-hydrochlorids und des Cinchonilinhydrojodids bleibenden Mutterlauge vor. Bezüglich der von Ihnen erhaltenen, in Aether unlöslichen Isomerisationsproducte betonen Sie, dafs deren Ursprung nicht, wie Hesse vermuthete, auf einen Gehalt des angewandten Cinchonins an Hydrocinchonin zurückgeführt werden dürfe, da Ihr Ausgangsmaterial durchaus rein gewesen sei.

O. Hesse[1]) konnte bei einer neuen Darstellung Seines[2]) „*Isocinchonins*“ in der Mutterlauge von dessen Hydrochlorid nur eine geringe Menge amorphen Alkaloïds auffinden, nicht aber, ebenso wenig wie früher, das eben genannte Cinchonilin. Zur Erklärung dieses Widerspruches möchte Er annehmen, dafs im Cinchonin manchmal ein bis jetzt nicht davon zu trennendes Isomeres vorkomme, welches dann das Cinchonilin erzeuge.

E. Jungfleisch und E. Léger[3]) zeigten, dafs die *Isocinchonine* von Hesse (s. o.) einerseits, sowie von Comstock und Königs[4]) andererseits von einander verschieden sind, entgegen der Annahme des Ersteren — welcher Sie sich übrigens in Ihrer S. 2129 besprochenen Abhandlung beiläufig selbst angeschlossen hatten. Während das Isocinchonin von Hesse nach Vorstehendem identisch ist mit *Cinchonigin*, erwies sich das aus Hydrobromcinchonin und alkoholischem Kali entstehende Isocinchonin von Comstock und Königs identisch mit dem erwähnten *Cinchonilin*. Wie dieses, drehte dasselbe nach rechts, während das Cinchonigin, ungefähr ebenso stark, nach links ablenkt[5]). Aus mit Wasser gesättigtem Aether krystallisirte das Cinchonilin in langen Nadeln mit 5 „Aequivalenten“ Wasser[6]). — Die aus dem Hydrobromcinchonin durch alkoholisches Kali abgespaltene, in Aether unlösliche Base war nicht, wie Comstock und Königs angeben, zurückgebildetes Cinchonin, sondern wahrscheinlich *Cinchonifin*[7]). Bei der Behandlung des Hydrobromcinchonins mit verdünntem Alkohol, mit alkoholischem Alkaliacetat oder mit

---

[1]) Ann. Chem. 266, 245 bis 248. — [2]) JB. f. 1890, 2099 f. — [3]) Compt. rend. 113, 651 bis 654. — [4]) JB. f. 1887, 2207. — [5]) Vgl. daselbst, S. 2203. — [6]) Analytische Daten fehlen. — [7]) JB. f. 1888, 2286.

Silbernitrat entstanden neben Cinchonilin andere Isomere, insbesondere *Cinchonibin*[1]).

Ed. Lippmann und F. Fleifsner[2]) erhielten mittelst *Einwirkung von* rauchender *Jodwasserstoffsäure auf Chinin* bei Wasserbadtemperatur *Hydrojodchinindihydrojodid*, $C_{20}H_{25}JN_2O_2 . 2HJ$, ein Analogon der von Comstock und Königs[3]) dargestellten Chlor- und Bromwasserstoffderivate dieses Alkaloïds. Es schied sich als hellgelber Krystallbrei ab, aus Prismen bestehend, die in kaltem Wasser schwer löslich waren; durch Waschen mit Alkohol gereinigt, schmolz das Salz bei 230° unter starker Zersetzung. Verdünntes Ammoniak machte daraus das *Hydrojodchinin* frei, $C_{20}H_{25}JN_2O_2$, welches, aus seiner Lösung in Benzol durch Petroläther gefällt, weifse Nädelchen bildete, die in Aether und Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich waren; es begann bei 95° zu erweichen, bei höherer Temperatur erfolgte Zersetzung. Beim Erhitzen mit Silbernitratlösung schied sich daraus Jodsilber ab. Das *Platindoppelchlorid*, $C_{20}H_{25}JN_2O_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$, fiel in hellbraunen Kryställchen aus. — Durch mehrstündiges Erhitzen des Hydrojodchinindihydrojodids mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 100° wurde unter Abspaltung von Jodmethyl *Hydrojodapochinindihydrojodid* gebildet, $C_{19}H_{23}JN_2O_2 . 2HJ$, das beim Erkalten in gelben, undeutlichen Kryställchen ausfiel; aus Weingeist umkrystallisirt, schmolz dieses Salz, nachdem es schon bei 120° sich zu verfärben begonnen hatte, bei 237°, unter starker Zersetzung. Mit Ammon gab es das freie *Hydrojodapochinin*, $C_{19}H_{23}JN_2O_2$, das sich aus Aether in kleinen Krystallen absetzte. Das *Platindoppelchlorid* desselben fiel als flockiger Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen in ein braunes Krystallpulver, $C_{19}H_{23}JN_2O_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$, umwandelte. — Das Hydrojodchinin lieferte beim Kochen mit weingeistigem Kali nicht, wie das Hydrochlorchinin[3]) Chinin, sondern eine damit isomere, als *Isochinin* bezeichnete Base[4]), die aus Aether, in dem sie sich viel

---

[1]) JB. f. 1888, 2287. — [2]) Monatsh. Chem. 12, 327 bis 337; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 279 bis 289. — [3]) JB. f. 1887, 2206. — [4]) Das Verhältnifs dieses Isochinins zu der gleich benannten Base von Hesse (vgl. diesen JB., S. 2128) ist nicht berührt.

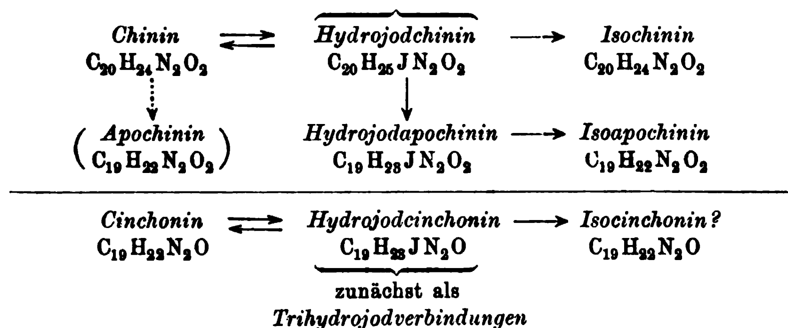
schwerer, als Chinin selbst, löste, in kleinen Nadeln, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2H_2O$, krystallisirte. Sie schmolz nach mehrfacher Umkrystallisirung aus Aether und aus verdünntem Alkohol erst bei 186° (uncorr.) und ergab (nach Bestimmungen von J. Mauthner) in 97 procentigem Alkohol bei 27° mit $c = 0,9644$ und $3,9936$ $[\alpha]_D = -186,75$ und 180,8°. Mit Chlorwasser und Ammoniak zeigte das *Isochinin* dieselbe Reaction wie Chinin, ebenso in schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz; es schmeckte intensiv bitter. Es lieferte ein neutrales *Sulfat*, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 . 10H_2O$, in leicht löslichen Nadeln; ein *neutrales Hydrochlorat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl . 2H_2O$, ebenfalls in leicht löslichen Nadeln; ein etwas schwerer lösliches *saures Hydrochlorat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2HCl$, über dessen äufsere Erscheinung nichts angegeben ist, und ein *Platindoppelsalz* als hellgelben, krystallinischen Niederschlag, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2PtCl_6$ (bei 110° entwässert); ein *Chromat* wurde nur ölig erhalten. Das Isochinin gab ferner eine aus Alkohol sich gelatinös abscheidende, beim Erwärmen in Nädelchen sich umsetzende *Silbernitratverbindung*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . AgNO_3$. — Das Hydrojodapochinin lieferte beim Kochen mit weingeistigem Kali das mit dem Apochinin von Hesse[1]) isomere *Isoapochinin*, $(C_{19}H_{22}N_2O_2)$, welches sich beim Verdampfen der ätherischen Lösung krystallinisch abschied und erst bei 176° schmolz. Dasselbe war in verdünnter Alkalilauge leicht löslich. Sein *Platindoppelsalz* bildete einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$.

Dieselben[2]) theilten in einer weiteren Abhandlung über die *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und Cinchonin* mit, dafs die Abspaltung des Halogens aus dem *Hydrojodchinin* glatter, als in der vorbeschriebenen Weise, sich durch sechsstündiges Erhitzen des jodwasserstoffsauren Salzes mit Wasser auf 150 bis 160° bewirken lasse. Das derart erhaltene *Isochinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, welches nicht, wie das oben besprochene Präparat, aus Alkohol umkrystallisirt war, schmolz bei 180°. In seiner ätherischen Mutterlauge war jetzt regenerirtes *Chinin* enthalten,

---

[1]) Vgl. Citat JB. f. 1889, 2020. — [2]) Ber. 1891, 2827 bis 2829.

wie durch Behandlung derselben mit verdünnter Schwefelsäure erkannt wurde. — *Cinchonin*, in gelinde erwärmte Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,7 bis 1,8 eingetragen, ergab alsbald einen aus hellgelben, kleinen Prismen bestehenden Niederschlag von *Hydrojodcinchoninhydrojodid*, $C_{19}H_{23}JN_2O.2HJ$, einem Analogon des brom- und chlorwasserstoffsauren Hydrobrom- und Hydrochlorcinchonins [1]); dasselbe zersetzte sich bei 215 bis 220°. Beim Erwärmen mit verdünntem Ammon wurde daraus das freie *Hydrojodcinchonin*, $C_{19}H_{23}JN_2O$, abgeschieden, welches aus Weingeist in feinen Nadeln krystallisirte und bei 158 bis 160° sich zersetzte. Dasselbe gab ein *Hydrochlorat* in Nädelchen und ein *Platindoppelchlorid*, $C_{19}H_{23}JN_2O.H_2PtCl_6$, als gelbe, flockige Fällung. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck wurde daraus *Cinchonin* regenerirt [2]), in dessen ätherischer Mutterlauge möglicher Weise noch das *Isocinchonin* von Comstock und Königs [2]) enthalten war. — Die Beziehungen der hier und im vorigen Referat angeführten Verbindungen erhellen aus der folgenden Zusammenstellung:

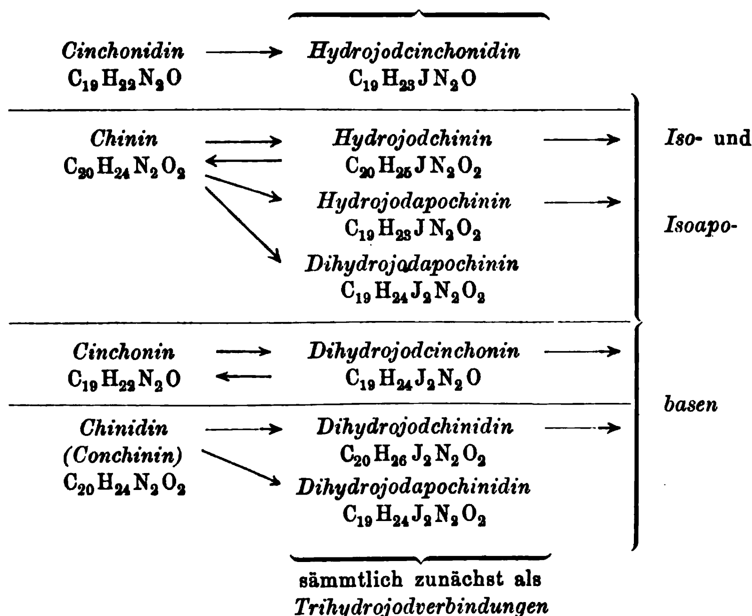


Auch Zd. H. Skraup [3]) hat, in Anknüpfung an Seine frühere Arbeit über Hydrobromcinchonin [4]), die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinaalkaloïde* zum Gegenstand von, gemeinschaftlich mit A. Schubert, G. Pum, G. Neumann und

[1]) JB. f. 1887, 2207; Jungfleisch und Léger, dieser JB., S. 2130. — [2]) Vgl. Jungfleisch und Léger, a. a. O. — [3]) Monatsh. Chem. 12, 431 bis 434; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 382 bis 385. — [4]) JB. f. 1879, 811.

v. Bucher ausgeführten, Untersuchungen gemacht. Dem darüber erstatteten vorläufigen Berichte ist Folgendes zu entnehmen: *Chinin*, *Cinchonidin*, *Chinidin (Conchinin)* und *Cinchonin* gaben, in concentrirter Jodwasserstoffsäure gelöst, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei Wasserbadwärme, gelb bis orangeroth gefärbte, gut krystallisirte *Verbindungen*, welche durch Vereinigung von 1 Mol. des Alkaloïds *mit 3 Mol. Jodwasserstoff* gebildet waren, bei Chinin und Chinidin nach Umständen unter gleichzeitiger Abspaltung einer Methylgruppe. Alle diese Verbindungen waren in Wasser kaum, in absolutem Alkohol schwer, in verdünntem leichter löslich und daraus bei vorsichtigem Verfahren umkrystallisirbar. Die *Trihydrojodverbindungen aus Chinin, Apochinin und Cinchonidin:* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3HJ$ und $C_{19}H_{22}N_2O . 3HJ$, gaben — abgesehen von einer aus Chinin beim Erwärmen mit viel Jodwasserstoffsäure 1,96 erhältlichen isomeren Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3HJ$ (s. u.) — an Alkalien in der Kälte oder in gelinder Wärme 2 Mol. Jodwasserstoff ab, unter Bildung der freien *Monohydrojodbasen*, $C_{20}H_{25}JN_2O_2$, $C_{19}H_{23}JN_2O_2$ und $C_{19}H_{23}JN_2O$, von welchen die zweite (*Apochinin*base) in Kalilauge löslich war. Die *Trihydrojodverbindungen aus Chinidin und Cinchonin* wurden dagegen, abweichend sowohl von den Erfahrungen, welche an den Hydrobrom- und Hydrochlorderivaten des Cinchonins gemacht sind, wie auch von den S. 2133 angeführten Angaben, welche Lippmann und Fleifsner über das Trihydrojodcinchonin veröffentlicht haben, auch durch überschüssiges Alkali nur derart zersetzt, dafs 1 Mol. Jodwasserstoff austrat und *Dihydrojodbasen*: $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$, $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$ und $C_{19}H_{24}J_2N_2O$, entstanden, von welchen wieder die zweite (Apochinidinbase) in Kalilauge löslich war. Die Zusammensetzung dieser Basen, welche kaum gefärbt waren, wurde durch Untersuchung auch anderer Salze aufser Zweifel gestellt. Die oben erwähnte, isomere Trihydrojodverbindung, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3HJ$, aus Chinin lieferte mit Alkalien ein Gemisch der Basen $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$ und $C_{19}H_{23}JN_2O_2$. — Bei energischerer Behandlung mit Alkalien, mit Natriumäthylat, Silbernitrat und anderen Agentien wurde sowohl aus den Mono- wie den Dihydrojodbasen der additionelle

Jodwasserstoff abgespalten, wobei je nach den Umständen theils wieder die *ursprünglichen Alkaloïde*, theils *Isomere* derselben gebildet wurden. Alle diese Verhältnisse, soweit darüber nähere Angaben sich finden, sind durch die folgende Uebersicht, welche sich der im vorigen Referat gegebenen an die Seite stellt, verdeutlicht:



Bei der Reduction der verschiedenen Hydrojodverbindungen mit Zinkstaub entstanden jodfreie Basen, welche aber mit den Hydrochinaalkaloïden [1]) keine Aehnlichkeit zeigten; sie waren theilweise flüssig, sehr wasserstoffreich und zum Theil wahrscheinlich sauerstofffrei. — *Chitenin* und *Cinchotenin* lieferten keine Jodwasserstoffadditionsproducte. Ebensowenig gaben diese *Chinolin* und *p-Chinanisol*, woraus zu schliefsen ist, dafs in den *Chinaalkaloïden* der Jodwasserstoff von der sogenannten zweiten Hälfte ihres Moleküls gebunden wird.

---

[1]) JB. f. 1887, 2194 f.

G. Pum[1]) machte sodann über die *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cinchonin* nähere Angaben. Er erhielt die *Trihydrojodverbindung*, $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$, durch vierstündiges Erwärmen einer Lösung des Alkaloïds in 5 Thln. der Säure vom spec. Gewichte 1,7, als gelben, krystallinischen Niederschlag in nahezu quantitativer Ausbeute. Die durch Umkrystallisirung aus 50procentigem Alkohol gereinigten, bei Lichtabschlufs beständigen Krystalle entwickelten um 223° Jod und schmolzen bei 230°. Bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak, selbst im Ueberschufs und in der Wärme, gab das Salz nur 1 Mol. Jodwasserstoff ab; das entstandene *Dihydrojodcinchonin*, $C_{19}H_{24}J_2N_2O$, ging dabei zunächst gröfstentheils in Lösung, um sich erst nach längerer Zeit als gelblichweifser Krystallbrei wieder abzuscheiden. Es zeigte dann den Schmelzpunkt 158 bis 160°, in Uebereinstimmung mit der von Lippmann und Fleifsner (S. 2133) für Ihr Monohydrojodcinchonin angegebenen Zersetzungstemperatur; nach vorsichtiger Umkrystallisirung aus nur aufkochendem Alkohol bildete es aber fast weifse Nadeln mit höherem Schmelzpunkt: 187 bis 190°. Es lieferte ein *Nitrat* in schwach gelblichen Krystallen, $C_{19}H_{24}J_2N_2O.HNO_3$, aus welchen es mittelst alkoholischen Ammoniaks unverändert wieder abgeschieden wurde. Der obigen *Trihydrojodverbindung* kommt danach unzweifelhaft die Constitution $C_{19}H_{24}J_2N_2O.HJ$ zu. Das analoge *Sulfat*, in fast weifsen Krystallen sich absetzend, hatte die Zusammensetzung $(C_{19}H_{24}J_2N_2O)_2.H_2SO_4$. Beim Kochen mit Natriumäthylat spaltete das Dihydrojodcinchonin den gesammten Jodwasserstoff ab und lieferte neben in Aether unlöslichem, rückgebildetem *Cinchonin*, vom Schmelzpunkte 252°, ein in diesem lösliches Product, das auf *Isocinchonin* noch näher zu untersuchen blieb. Mit Silbernitrat in alkoholisch-wässeriger Lösung ergab es fast ausschliefslich Cinchonin. — Durch nascirenden Wasserstoff wurde es in eine flüssige Base übergeführt.

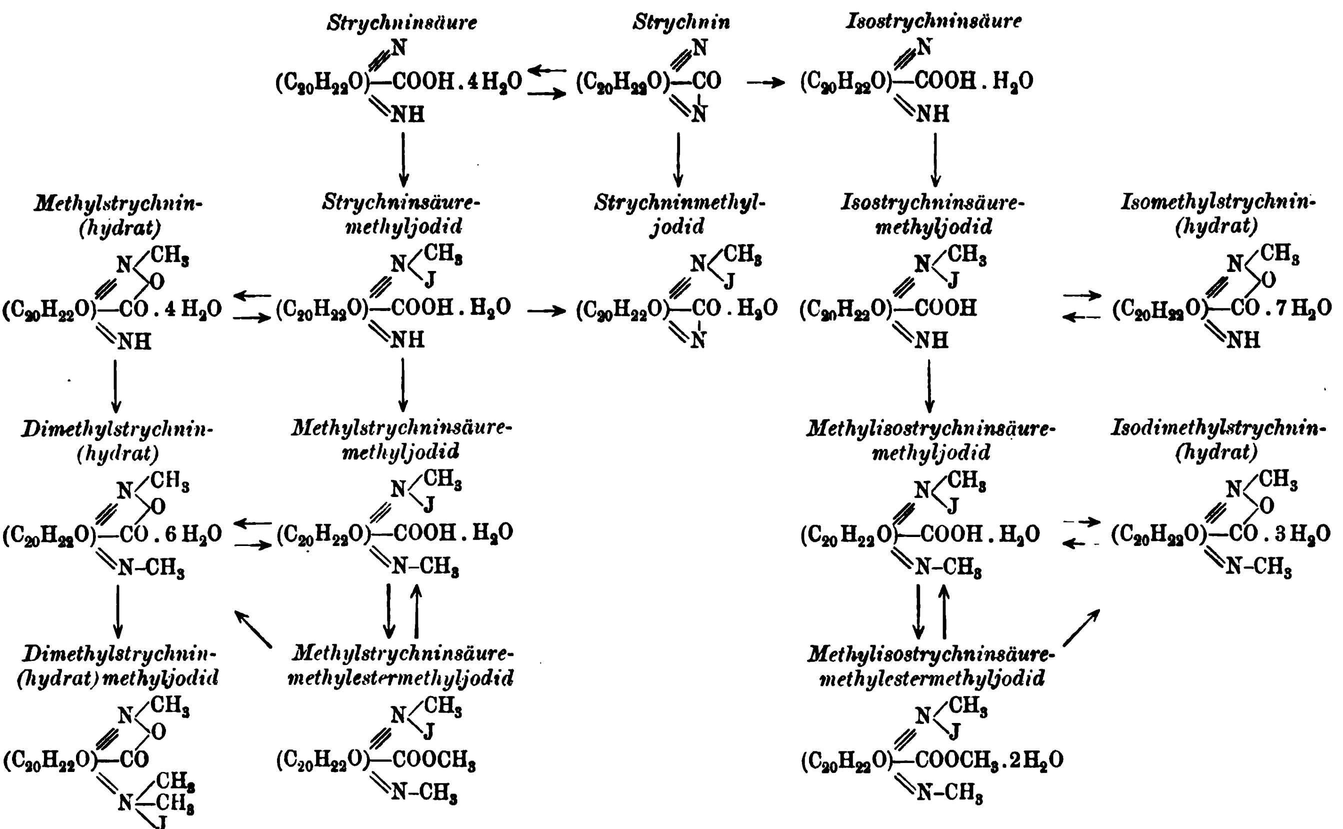
J. Tafel[2]) führte Seine Untersuchungen über die aus dem

[1]) Monatsh. Chem. 12, 582 bis 588; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 543 bis 549. — [2]) Ann. Chem. 264, 33 bis 84; als Mitarbeiter ist F. Bölsing genannt.

Strychnin entstehenden Hydratations- und Methylirungsproducte [1]) weiter fort. Es stellte sich dabei heraus, dafs das *Strychnol* (von Loebisch und Schoop [2]) und das „*Strychnindihydrat*“ (von Gal und Etard [3]), krystallwasserfrei betrachtet, isomere Verbindungen vorstellen, und zwar Carbonsäuren eines tertiär-secundären Diamins, oder, wie der Erstere kurzweg sagt: Imidosäuren, beide von der Structur $N \equiv C_{20}H_{22}O(COOH)=NH$. Sie werden daher passend *Strychninsäure* und *Isostrychninsäure* genannt [4]). Bei der Darstellung von Strychninsäure (Strychnol) bildet sich leicht auch etwas Isostrychninsäure, wie umgekehrt, und es ist daher vielleicht erlaubt, in dem „*Strychnintrihydrat*“ von Gal und Etard [3]) ein Gemenge von Isostrychninsäure, $C_{21}H_{24}N_2O_3 . H_2O$, mit Strychninsäure, $C_{21}H_{24}N_2O_3 . 4 H_2O$, zu vermuthen. Die Strychninsäure geht unter dem Einflufs von Mineralsäuren wieder in *Strychnin* über, ihr Anhydrid oder Lactam: $N \equiv C_{20}H_{22}O(\overline{CO)=N}$. Dieselbe Umwandlung erleidet sie auch, wenn sie in Wasserstoff auf 170 bis 190° erhitzt wird. Die frühere Angabe, dafs sie bei 215° schmelze, beruhte auf einem Irrthum: dieser Schmelzpunkt kommt in Wirklichkeit der bei 135° von ihrem Krystallwassermolekül befreiten *Isostrychninsäure* zu. Das *Methylstrychnin(hydrat)* ist das *Methylbetaïn der Strychninsäure*: $\overset{CH_3}{N} \equiv C_{20}H_{22}O(\overset{O}{C}O)=NH$ (CH₃ and O linked), das *Dimethylstrychnin(hydrat)* das *Methylbetaïn der methylirten Strychninsäure*: $\overset{CH_3}{N} \equiv C_{20}H_{22}O(\overset{O}{C}O)=NCH_3$ (CH₃ and O linked). Das schon erwähnte *Hydrojodid* des letzteren ist demnach identisch mit *Methylstrychninsäuremethyljodid*: $CH_3J . N \equiv C_{20}H_{22}O(COOH)=NCH_3$, wie dasjenige des Methylstrychnin(hydrat)s mit *Strychninsäuremethyljodid*: $CH_3J . N \equiv C_{20}H_{22}O(COOH)=NH$. Das früher für *Methylstrychnin*(hydrat)*methyljodid* gehaltene Product war ein Gemisch von *Strychninmethyljodid*, $CH_3J . N \equiv C_{20}H_{22}O(\overline{CO)=N}$ (entstanden

[1]) JB. f. 1890, 2107. — [2]) JB. f. 1886, 1741 ff. — [3]) JB. f. 1878, 910. — [4]) Als Strychninsäure hat bereits Plugge (JB. f. 1883, 1340) ein Oxydationsproduct des Alkaloïds bezeichnet; doch ist darüber bisher nur wenig bekannt.

durch Anlagerung von Methyljodid mit nachfolgender Abspaltung von Methylalkohol), und *Methylstrychninsäuremethylestermethyljodid*, $CH_3J.N{\equiv}C_{20}H_{22}O(COOCH_3){=}NCH_3$; das letzterem entsprechende Hydroxyd lieferte dann unter Abspaltung von Methylalkohol das Dimethylstrychnin(hydrat). Dieses gab später einen *Nitrosokörper*, welcher dem betreffenden Derivat des Dimethylanilins entsprach; dem Dimethylanilin verhielt es sich auch insofern ähnlich, als es mit Benzaldehyd und Chlorzink die Leukobase eines grünen Farbstoffs und mit Benzolsulfodiazid einen Azofarbstoff lieferte. Aus Methylstrychnin(hydrat) wurde dagegen ein *Nitrosamin* erhalten. Diese Beobachtungen zeigen an, dafs das im Methylstrychnin(hydrat) secundär gebundene, beziehungsweise im Strychnin in der Lactamgruppe vorhandene Stickstoffatom mit einem Benzolrest verknüpft ist. — Die Isostrychninsäure liefert eine Methylderivatreihe, welche derjenigen aus der Strychninsäure ganz parallel geht, nur fehlt hier der genetische Zusammenhang mit dem Strychninmethyljodid. Das methylreichste Glied dieser Reihe, das *Methylisostrychninsäure-Methylestermethyljodid*, $CH_3J.N{\equiv}C_{20}H_{22}O(COOCH_3){=}NCH_3.2H_2O$, ist der früher als *Tetramethylstrychnindihydratmethyljodid* angesprochene Körper. — Ein Ueberblick über die beschriebenen Verbindungen läfst sich am besten mit Hülfe einer der Abhandlung beigegebenen Tabelle gewinnen, welche daher nebenstehend reproducirt ist. — Von weiteren Derivaten der dort angeführten Verbindungen sind, theils für die nähere Charakterisirung, theils für die Darstellung derselben, noch folgende von Bedeutung: Ia) zur *Strychninsäure* gehörig: deren *Nitrosamin*, zunächst als krystallinisches *Hydrochlorat*, $HCl.N{\equiv}C_{20}H_{22}O(COOH){=}N{-}NO.H_2O$, gewonnen; das *Natriumsalz des Strychninsäuremethyljodids*, $CH_3J.N{\equiv}C_{20}H_{22}O(COONa){=}NH$, bei der Darstellung des letzteren aus Strychninsäure zunächst resultirend; das entsprechende *Silbersalz*, welches beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Jodsilber Methylstrychnin(hydrat) liefert; Ib) vom *Methylstrychnin(hydrat)* sich ableitend: dessen *Nitrosamin*, schwach gelbe Kryställchen; das *salzsaure Nitrosodimethylstrychnin(hydrat)*, $CH_3Cl.N{\equiv}C_{20}H_{21}(NO)O(COOH){=}NCH_3.HCl$, bei dessen Bildung Sprengung des


Strychninsäure
Strychnin
Isostrychninsäure
Methylstrychnin-(hydrat)
Strychninsäure-methyljodid
Strychninmethyljodid
Isostrychninsäure-methyljodid
Isomethylstrychnin-(hydrat)
Dimethylstrychnin-(hydrat)
Methylstrychninsäure-methyljodid
Methylisostrychninsäure-methyljodid
Isodimethylstrychnin-(hydrat)
Dimethylstrychnin-(hydrat)methyljodid
Methylstrychninsäure-methylestermethyljodid
Methylisostrychninsäure-methylestermethyljodid

Betaïnringes und daher Uebergang in die Gruppirung der Strychninsäure stattfindet; IIa) zur *Isostrychninsäure* gehörig: deren *Hydrojodid*, Prismen der Zusammensetzung $N \equiv C_{20} H_{22} O (COOH) = NH . HJ . H_2 O$, und *Nitrosamin*, zunächst als krystallinisches *Hydrochlorat*, $HCl . N \equiv C_{20} H_{22} O (COOH) = N - NO . 2 H_2 O$, erhalten; das *Natriumsalz des Isostrychninsäuremethyljodids*, $CH_3 J . N \equiv C_{20} H_{22} O (COONa) = NH$, bei der Darstellung des letzteren aus Isostrychninsäure zuerst gebildet; das entsprechende *Silbersalz*, welches beim Kochen mit Wasser Isomethylstrychnin(hydrat) erzeugt; IIb) vom *Isomethylstrychnin(hydrat)* sich ableitend: dessen krystallinisches *Nitrosamin*. Das Nitrosoïsodimethylstrychnin(hydrat) ist nicht näher beschrieben. — Schliesslich sei noch erwähnt, dafs nach D. Gerhardt das *Methylstrychnin*(hydrat) und die *Isostrychninsäure* in ihrer Giftwirkung mit dem Strychnin selbst ganz übereinstimmen.

P. C. Plugge[1]) theilte Untersuchungen mit, welche J. van de Moer über das *Cytisin*[2]) *und dessen Identität mit dem Ulexin*[3]) angestellt hat. Zur Darstellung des Alkaloïds ergab sich dabei als zweckmäfsige Methode, den wässerigen Auszug der Cytisussamen mit Bleiacetat zu behandeln, das Filtrat nach der Entbleiung mit Schwefelwasserstoff und Verjagung des letzteren mit Natronlauge alkalisch zu machen und dann mit Chloroform auszuschütteln; dieses ist nämlich im Gegensatz zu den Angaben von Husemann[4]) ein gutes Lösungsmittel für das Cytisin, welches sich daraus nach Zusatz von Aether als farblose, krystallinische Masse abscheidet. In Wasser löste es sich sehr leicht mit stark alkalischer Reaction und zerflofs auch schon bei längerem Liegen an feuchter Luft unter gleichzeitiger Braunfärbung. Es schmolz bei 150 bis 151,5° (uncorr.) und liefs sich, namentlich bei Ausschlufs von Sauerstoff, gut sublimiren. In wässeriger Lösung zeigte es, bei $c = 2$ und $t = 12^{\circ}$, $[\alpha]_D = -120^{\circ}$. Mit Ferrisalzlösungen gab es eine rothe Färbung; auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd verschwand diese zunächst, bald aber trat dann, besonders beim Erwärmen, Blaufärbung ein. Mit concen-

[1]) Arch. Pharm. [3] 29, 48 bis 68. — [2]) Siehe JB. f. 1890, 2108 f. — [3]) Daselbst, S. 2109. — [4]) JB. f. 1869, 730.

trirter Schwefelsäure färbte es sich nicht, mit Erdmann's Reagens, und ebenso mit warmer Salpetersäure, orangegelb. Die Zusammensetzung entsprach dem Ausdruck $C_{11}H_{16}N_2O$, welcher sich also durch Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen von der Cytisinformel Partheil's [1]), wie auch von der Ulexinformel von Gerrard und Symons [2]), unterscheidet. Die Erstarrungspunktsdepression ergab das Molekulargewicht, das sich zu 192 berechnet, gleich 199. Die einfachen Salze waren in Wasser sehr leicht löslich. Das *Nitrat*, $C_{11}H_{16}N_2O.HNO_3.H_2O$, schofs aus Alkohol in grofsen Krystallen an. Das *Platinsalz*, $(C_{11}H_{16}N_2O)_2.H_2PtCl_6$, schied sich in Nädelchen ab; das *Goldsalz*, $C_{11}H_{16}N_2O.HAuCl_4$, bildete einen krystallinischen Niederschlag. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge schien das Cytisin Trimethylamin zu entwickeln; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden nur Ammoniak und Oxalsäure beobachtet. — Was die physiologische Wirkung [1]) anbetrifft, so zeigte sich, dafs das Cytisin eine vom Centrum nach der Peripherie fortschreitende Lähmung des Nervensystems bewirkt. — Das Alkaloïd fand sich, aufser in *Cytisus* laburnum, noch in mehreren anderen Arten desselben Genus vor. Die Vermuthung, dafs es mit dem *Ulexin* identisch sei, welche durch die Angaben von Gerrard und Symons [2]) über letzteres nahegelegt war, wurde durch eine neue vergleichende Untersuchung bestätigt.

A. Partheil [3]) fand, einer zweiten Mittheilung [4]) über das *Cytisin* zufolge, ebenfalls, dafs sich dasselbe durch Chloroform gut ausschütteln lasse; durch Ueberschichten dieser Lösung mit Aether erhielt Er es in Nadeln von 5 cm Länge. Die Ausbeute betrug 1,5 Proc. der angewendeten Samen. Der Schmelzpunkt lag bei 152 bis 153° (uncorr.). Analysen des freien Alkaloïds sowohl als auch weiterer Salze desselben bestätigten, entgegen dem Resultate van de Moer's [5]), lediglich die vom Ersteren aufgestellte Formel $C_{11}H_{14}N_2O$. Das *Hydrobromid*, $C_{11}H_{14}N_2O.HBr$, schied sich aus der wässerig-alkoholischen Lösung auf Zusatz

---

1) Siehe JB. f. 1890, 2108 f. — 2) JB. f. 1889, 2104 f. — 3) Ber. 1891, 654 bis 640. — 4) Vgl. JB. f. 1890, 2108. — 5) Oben, S. 2140.

von Aether in wasserfreien Nädelchen ab, beim Verdunsten der wässerigen Lösung in Krystallen mit 1 Mol. Wasser; das *Hydrojodat*, $C_{11}H_{14}N_2O.HJ.H_2O$, krystallisirte in weingelben Prismen; das *Nitrat*, $C_{11}H_{14}N_2O.HNO_3.H_2O$, wurde aus der mit Aether überschichteten, verdünnt alkoholischen Lösung in oft fingerlangen Nadeln oder Blättern gewonnen; das *Sulfat*, $(C_{11}H_{14}N_2O)_2.H_2SO_4.H_2O$, auf demselben Wege in hygroskopischen Nädelchen. *Cytisinmethyl-* und *-äthyljodid* — oder vielleicht *Methyl-* und *Aethylcytisinhydrojodid* — wurden durch Erhitzen des Alkaloïds mit den Jodalkylen auf 100° dargestellt; ersteres, $C_{12}H_{17}N_2OJ.2H_2O$, krystallisirte aus wässerigem Alkoholäther in weifsen Nadeln; letzteres, $C_{13}H_{19}N_2OJ$, bildete wasserfreie Krystalle. Bei der Oxydation des Cytisins mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung wurde Ammoniak abgespalten; bei gleicher Behandlung der Alkylderivate resultirten die entsprechenden Alkylamine. Methoxyl liefs sich im Cytisin nicht nachweisen. — Zum Vergleich mit dem Cytisin stellte Partheil sodann auch das *Ulexin*[1]) dar, und zwar nach der nämlichen Methode, die zur Gewinnung des ersteren gedient hatte. Das in einer Ausbeute von 1 Proc. des Materials erhaltene Alkaloïd stimmte in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung, sowohl in freiem Zustande, wie auch als Platindoppelsalz und als Nitrat, vollständig mit dem Cytisin überein.

Auch K. Buchka und A. Magalhaẽs[2]) haben Untersuchungen über das *Cytisin* ausgeführt. Sie stellten dasselbe einfach so dar, dafs Sie die gemahlenen Cytisussamen mit verdünnter Salzsäure auszogen, die concentrirte Lösung mit Alkali übersättigten und dann, ebenso wie es van de Moer[3]) und Partheil[4]) thaten, mit Chloroform ausschüttelten, nach dessen Abdestilliren das Alkaloïd als krystallinisch erstarrendes Oel zurückblieb. Die Ausbeute war 3 Proc. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, trat das Cytisin in grofsen, briefumschlagähnlichen Blättern auf, die bei 152 bis 153° schmolzen und sublimirbar waren. Die Zusammensetzung entsprach der von Partheil ge-

[1]) JB. f. 1890, 2109. — [2]) Ber. 1891, 253 bis 260; 674 bis 680. — [3]) Oben, S. 2140. — [4]) S. 2141.

gebenen Formel $C_{11}H_{14}N_2O$. Die Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung führte auf ein Molekulargewicht von 201 bis 214, statt des berechneten: 190. Der elektrischen Leitfähigkeit nach, welche durch W. Nernst bestimmt wurde, ist das Cytisin nur eine schwache Base. Von Salzen wurden erhalten: das *einfach salzsaure Cytisin*, $C_{11}H_{14}N_2O . HCl . H_2O$, aus Alkohol in schönen, schwach gelben Krystallen [1]) sich abscheidend; das *zweifach salzsaure Cytisin*, $(C_{11}H_{14}N_2O . 2HCl)_2 . 5H_2O$, aus der sauren Lösung in farblosen, kleinen Krystallen anschiefsend; das zum einfach salzsauren Salze gehörige *Platindoppelchlorid*, $(C_{11}H_{14}N_2O)_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$, schwer lösliche, hellgelbe Nadeln oder Blätter; das zum zweifach salzsauren Salze gehörige *Platindoppelchlorid*, $(C_{11}H_{14}N_2O . H_2PtCl_6)_2 . 5H_2O$; das dem ersten Platinsalz analoge *Golddoppelchlorid*, $C_{11}H_{14}N_2O . HAuCl_4$, Krystalle vom Schmelzpunkt 213°; endlich das dem zweiten Platinsalz analoge *Zinkdoppelchlorid*, $C_{11}H_{14}N_2O . 2HCl . ZnCl_2$, leicht lösliche Kryställchen. Das beim Erhitzen des Cytisins mit Jodmethyl entstehende, auch von Partheil beschriebene Product, welches aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 253,5° anschofs, bezeichnen die Ersteren als *jodwasserstoffsaures Methylcytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2(CH_3) . HJ$. Durch Erwärmen desselben mit Kalilauge, Ausschütteln mit Chloroform und Verdunsten der Lösung wurde das freie *Methylcytisin* als anfangs syrupöser Körper erhalten, welcher langsam zu Krystallen vom Schmelzpunkte 245° erstarrte. Das *zweifach salzsaure Methylcytisin*, $(C_{12}H_{16}N_2O . 2HCl)_2 . 3H_2O$, bildete Krystalle vom Schmelzpunkte 249 bis 250°, das *Golddoppelchlorid*, $C_{12}H_{16}N_2O . HAuCl_4$, solche vom Schmelzpunkte 196°. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gab das Cytisin *Acetylcytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2(C_2H_3O)$, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 208° schmolz. Mit salpetrigsaurem Natrium lieferte das salzsaure Alkaloïd *Nitrosocytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2(NO)$, welches aus Chloroform durch Aether in Nadeln vom Schmelzpunkte 174° abgeschieden wurde. Bei der trockenen Destillation des Cytisins mit Natronkalk gingen Pyrrol und ein chinolinartig

---

[1]) Vgl. Tornquist, folgendes Referat.

riechendes Oel über. — Das *Ulexin* fanden Dieselben in den meisten Punkten mit Cytisin übereinstimmend; nur erhielten Sie daraus eine *Methyljodidverbindung*, die sich durch bedeutend höheren Schmelzpunkt, 290°, von dem oben beschriebenen Cytisinderivat unterschied.

A. Tornquist[1]) mafs die bei obiger Untersuchung dargestellten Krystalle des *salpetersauren* und des *einfach salzsauren Cytisins*. Das *Nitrat* erwies sich, in Uebereinstimmung mit der Angabe von Calderon[2]), als monosymmetrisch[3]); die 4 bis 5 mm grofsen Krystalle zeigten $a:b:c = 0{,}8049:1:0{,}7258$; $\beta = 68^{0}\,4'$; die Flächen (001) (100) (010) (011) (101) ($\bar{1}01$) (110) und ($\bar{1}11$); als Ebene der optischen Axen das Klinopinakoïd. — Das *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{14}N_2O.HCl.H_2O$, bildete bis 10 mm grofse Krystalle des rhombischen Systems[4]), mit dem Axenverhältnifs 0,6385 : 1 : 0,4619 und den Flächen (001) (101) (111) (010). Die Ebene der optischen Axen war das Brachypinakoïd.

P. C. Plugge[5]) hat mit dem *Alkaloïd von Sophora tomentosa*[6]) einige Versuche angestellt, zu welchen Er das Material theils von dem Entdecker, Greshoff, erhalten, theils aus 200 g der Samen selbst dargestellt hatte. Löslichkeitsverhältnisse, Reactionen und physiologische Wirkung — vom Centrum nach der Peripherie vorschreitende Lähmung; Verzögerung der Reduction des Oxyhämoglobins[7]) — deuteten darauf hin, dafs das Alkaloïd mit dem *Cytisin* (siehe oben) identisch sei; und dasselbe dürfte dann auch von dem durch Wood aus Sophora speciosa isolirten *Sophorin*[8]) gelten.

C. Siebert[9]) machte das *Lupanin*[10]), *das Alkaloïd der blauen*

[1]) Zeitschr. Kryst. 19, 371 bis 373. — [2]) JB. f. 1880, 370. — [3]) Im JB. f. 1869, 731 ist das Salz auch schon als monoklin bezeichnet, während Tornquist sagt, dafs dasselbe nach F. Schalch — welcher die betreffende Bestimmung für Husemann ausgeführt hat — dem asymmetrischen Systeme angehören solle. — [4]) In einer der ersten Veröffentlichung von Buchka und Magalhaës eingefügten krystallographischen Mittheilung des Obigen ist das Salz, von welchem damals nur sehr corrodirte Krystalle vorgelegen hatten, irrthümlich als monoklin beschrieben. — [5]) Arch. Pharm. [3] 29, 561 bis 565. — [6]) JB. f. 1890, 2198. — [7]) Vgl. Radziwillowicz, Dissertation, Dorpat 1887. — [8]) JB. f. 1878, 913. — [9]) Arch. Pharm. [3] 29, 531 bis 546. — [10]) JB. f. 1885, 1725.

Lupine (Lupinus angustifolius), zum Gegenstand einer neuen Untersuchung. Die Darstellung geschah im Wesentlichen nach der schon von Hagen [1]) befolgten Methode; die Ausbeute betrug 0,33 Proc. der angewandten Samen. Aus dem bromwasserstoffsauren Salze (s. unten) wieder in Freiheit gesetzt, zeigte das Lupanin Eigenschaften, welche der von seinem Entdecker gegebenen Beschreibung nicht ganz entsprachen: es bildete einen wasserhellen, geruchlosen Syrup; mit Wasser gab es leicht eine klare Lösung, die sich durch Erwärmen nicht trübte, und war auch in Alkohol leicht löslich. Die *Formel* wurde auf Grund von Analysen der Salze in $C_{15}H_{24}N_2O$ berichtigt. Das schwer lösliche *Hydrojodat* schied sich in gelblichen Krystallen ab, deren Zusammensetzung durch $C_{15}H_{24}N_2O . HJ . 2H_2O$ auszudrücken war; entwässert schmolz es bei 184 bis 185°. Das *Hydrobromat*, $C_{15}H_{24}N_2O . HBr . 2H_2O$, krystallisirte in leicht löslichen Tafeln vom Schmelzpunkte 111°. Das *Hydrochlorat*, $C_{15}H_{24}N_2O . HCl . 2H_2O$, wurde durch Ueberschichten der wässerig-alkoholischen Lösung mit Aether in langen Nadeln erhalten; nach dem Entwässern schmolz es, in Uebereinstimmung mit der Angabe von Hagen, bei 127°. Das *Platinsalz* bildete rothe, warzenförmige Krystalle, die sich nach $C_{15}H_{24}N_2O . H_2PtCl_6 . 4H_2O$ zusammengesetzt erwiesen und, bei 100° wasserfrei gemacht, den Schmelzpunkt 230 bis 231° zeigten. Das *Goldsalz*, $C_{15}H_{24}N_2O . HAuCl_4$, erschien aus der wässerig-alkoholischen Lösung in Prismen, vom Schmelzpunkte 198 bis 199°. Für das in großen Krystallen gewonnene *Lupaninmethyljodid*, $C_{15}H_{24}N_2O . CH_3J$, fand der Erstere den Schmelzpunkt 248 bis 249°. — Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure, wässeriger oder alkoholischer Kalilauge wurde das Alkaloïd nicht angegriffen. Bei der trockenen Destillation seines bromwasserstoffsauren Salzes mit Natronkalk entstanden Ammoniak und ein anscheinend pyridinartiges, basisches Oel, welches ein Platinsalz in rothen, bei 236 bis 238° schmelzenden Warzen lieferte. Bei der Oxydation des Lupanins mit übermangansaurem Kalium wurden neben Kohlensäure und etwas

---

[1]) JB. f. 1885, 1725.

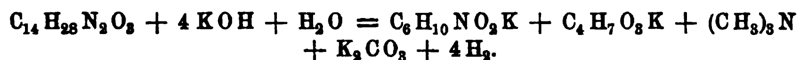
Ammoniak eine nur als gelbes Liquidum beobachtete stickstoffhaltige Säure und ein krystallisirbarer *Körper*, $C_{15}H_{20}N_2O_3$, gewonnen; letzterer war in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer, in Petroläther kaum löslich, reagirte neutral, gab kein Platin- oder Golddoppelsalz und schmolz bei 147° [1]).

F. Marino-Zuco [2]) gelangte bei der Fortsetzung Seiner Untersuchungen über das *Chrysanthemin*, $C_{14}H_{28}N_2O_3$ [3]), zu einer etwas abgeänderten Darstellungsmethode für dasselbe, welche sich von der früher befolgten hauptsächlich dadurch unterscheidet, daſs das Alkaloïd als *Jodwismuthdoppelverbindung* isolirt wurde; diese fiel in (orangegelben) Flocken aus, setzte sich aber bald in mikroskopische Prismen um. Durch successive Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Silberoxyd, sowie Verdunsten der erhaltenen Lösung im Vacuum wurde daraus das freie Chrysanthemin in farblosen, zerflieſslichen Nadeln gewonnen, von stark alkalischer Reaction und schwachem Geruch nach Trimethylamin. Es war optisch inactiv; in kleinen Dosen zeigte es keine physiologische Wirkung. — Der Destillation mit Natronkalk unterworfen, gab es Wasserstoff, Trimethylamin und geringe Mengen einer pyridinartig riechenden Base. Beim Erhitzen mit concentrirter, alkoholisch-wässeriger Kalilauge entstanden Wasserstoff, Ammoniak, Trimethylamin, *γ-Oxybuttersäure* und eine *Piperidincarbonsäure.* Erstere Säure wurde in Form des zerflieſslichen *Baryumsalzes*, $(C_4H_8O_3)_2Ba$ (bei 110° getrocknet), analysirt; sie lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Bernsteinsäure; die andere wurde als *Golddoppelsalz*, $C_6H_{11}NO_2 . HAuCl_4$, abgeschieden, welches Schuppen vom Schmelzpunkte 150 bis 151° bildete; in freiem Zustande war sie syrupförmig. Bei der Destillation mit Baryt zerfiel sie in Pyridin, Wasserstoff und Kohlensäure; ihre Oxydation zu einer Pyridincarbonsäure wurde vergeblich versucht.

Derselbe [4]) beschrieb in einer weiteren, zusammenfassenden und, bis zu einem gewissen Grade, abschlieſsenden Abhandlung

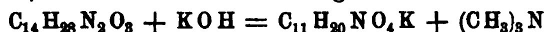
[1]) Ueber *Lupinidin* siehe S. 2087. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 7a, 121 bis 127. — [3]) JB. f. 1890, 2109. — [4]) Gazz. chim. ital. 21a, 516 bis 554.

über das *Chrysanthemin* zunächst noch dessen *Platindoppelsalz*, welches in Wasser sehr leicht löslich war und daraus in orangegelben, wasserfreien Prismen, $C_{14}H_{28}N_2O_3 . H_2PtCl_6$, krystallisirte. Beim Erhitzen mit Jodmethyl in Methylalkohol auf 100° lieferte das Alkaloïd (nicht isolirtes) *Chrysanthemindimethyldijodid*; die entsprechende *Base*, ein langsam krystallisirender Syrup, wurde in Form ihres schwer löslichen, orangegelbe Nädelchen bildenden *Platindoppelsalzes*, $C_{16}H_{34}N_2O_3PtCl_6$, abgeschieden. Bei der Oxydation des Chrysanthemins mit Natriumhypobromit entstand *Oxychrysanthemin*, $C_{14}H_{26}N_2O_4$, welches aus der Reactionsflüssigkeit als Jodwismuthdoppelverbindung gefällt wurde. Im freien Zustande bildete es einen im Vacuum krystallinisch erstarrenden Syrup, der sowohl basischen wie sauren Charakter besafs. Es gab ein *Monohydrochlorat*, $C_{14}H_{26}N_2O_4 . HCl$, in Nädelchen, ein *Dihydrochlorat* als zerfliefsliche Krystallmasse und ein *Golddoppelsalz*, $C_{14}H_{26}N_2O_4 . 2\,HAuCl_4$, in sechsseitigen, wasserfreien Blättern, welche in kaltem Wasser schwer löslich waren. Auch bei der Oxydation des Chrysanthemins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstand Oxychrysanthemin, und zwar in nahezu quantitativer Ausbeute, während mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nur geringe Mengen desselben, neben Trimethylamin, Ammoniak und Kohlensäure, gebildet wurden. — Die in der vorbesprochenen Arbeit erwähnte Zersetzung, welche das Chrysanthemin beim Kochen mit Kalilauge erfährt, verläuft, unter Bildung von Piperidincarbonsäure, γ-Oxybuttersäure, Trimethylamin, Kohlensäure und Wasserstoff, nach folgender Gleichung:



$$C_{14}H_{28}N_2O_3 + 4\,KOH + H_2O = C_6H_{10}NO_2K + C_4H_7O_3K + (CH_3)_3N + K_2CO_3 + 4\,H_2.$$

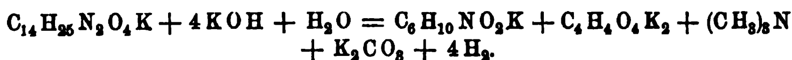
Bei Anwendung von verdünnter Kalilauge ging die Reaction langsamer von statten, und es konnte, in Gestalt ihres Golddoppelsalzes, eine nach der Gleichung



$$C_{14}H_{28}N_2O_3 + KOH = C_{11}H_{20}NO_4K + (CH_3)_3N$$

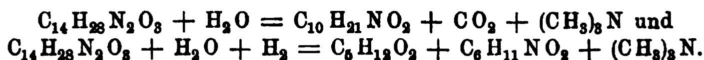
erzeugte Verbindung $C_{11}H_{21}NO_4$ isolirt werden, welche, wie aus dem Nachstehenden hervorgeht, als *Dioxyisoamylpiperidincarbonsäure* aufzufassen ist. Das erwähnte *Golddoppelsalz* derselben krystallisirte in sehr leicht löslichen Nädelchen, welche im Va-

cuum ein Molekül Salzsäure abgaben und dann die Zusammensetzung $C_{11}H_{21}NO_4 . AuCl_3$ zeigten. Das *Oxychrysanthemin* spaltete sich bei der Behandlung mit Alkali ganz analog dem Chrysanthemin, indem nur statt Oxybuttersäure *Bernsteinsäure* gebildet wurde:



$$C_{14}H_{25}N_2O_4K + 4KOH + H_2O = C_6H_{10}NO_2K + C_4H_4O_4K_2 + (CH_3)_3N + K_2CO_3 + 4H_2.$$

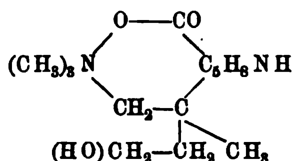
Es verhält sich also offenbar zum Chrysanthemin, wie eine Säure zum entsprechenden Alkohol. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure blieb das *Chrysanthemin* im Wesentlichen unangegriffen. Als es aber mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser erwärmt wurde, hielt es einen Theil desselben zurück, und bei 150 bis 200° erfolgte dann eine heftige Reaction, indem sich unter Entwickelung von Trimethylamin und Kohlensäure *Dioxyisoamylpiperidin*, $C_{10}H_{21}NO_2$, *Isoamylenglycol*, $C_5H_{12}O_2$, und *Piperidincarbonsäure*, $C_6H_{11}NO_2$, bildeten, gemäfs den Gleichungen:



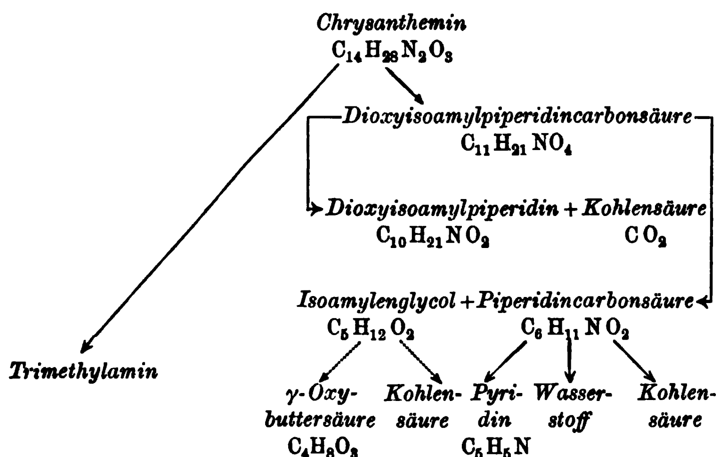
$$C_{14}H_{28}N_2O_3 + H_2O = C_{10}H_{21}NO_2 + CO_2 + (CH_3)_3N \text{ und}$$
$$C_{14}H_{28}N_2O_3 + H_2O + H_2 = C_5H_{12}O_2 + C_6H_{11}NO_2 + (CH_3)_3N.$$

Der in letzterer mitwirkende Wasserstoff entwich jedenfalls aus dem Piperidinkern anderer Moleküle, wie es sich auch in der Entstehung kleiner Quantitäten von Pyridinbasen als Nebenproduct zeigte. Die drei angeführten complicirteren Verbindungen gingen bei der schliefslichen Destillation der Reactionsmasse im Vacuum bei 200 bis 230° in Form einer öligen, concentrirten Lösung über. Das Dioxyisoamylpiperidin und die Piperidincarbonsäure wurden als Goldsalze isolirt. Dasjenige der Piperidincarbonsäure ist bereits beschrieben. Das *Goldsalz des Dioxyisoamylpiperidins* schied sich aus der Mutterlauge von jenem in krystallinischen Krusten ab; es verlor im Vacuum ein Molekül Chlorwasserstoff und besafs dann die Zusammensetzung $C_{10}H_{21}NO_2 . AuCl_3$; bei 100° zersetzte es sich. Das *Isoamylenglycol* wurde als *Dibenzoylester*, $C_5H_{10}(OC_7H_5O)_2$, analysirt; derselbe bildete ein bei 40° schmelzendes Krystallpulver. Das freie Glycol stellte eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von süfslichem Geschmack vor. Dafs die Verbindung die Isoamylengruppe enthält,

ist daraus zu schliefsen, dafs an ihrer Stelle bei der Spaltung mit concentrirter Kalilauge Oxybuttersäure entsteht. — Aus der Bildung der angeführten Spaltungsproducte, zusammengenommen mit derjenigen des Oxychrysanthemins, schliefst Marino-Zuco, dafs das Chrysanthemin das *Methylbetaïn einer Amidooxyisoamylpiperidincarbonsäure* sei, im Sinne der Formel



An der Hand derselben ist die stufenweise Zergliederung des Moleküls leicht verständlich [1]):



Die Constitution des Oxychrysanthemins ergiebt sich nach dem oben darüber Gesagten von selbst.

H. W. Snow [2]) berichtete über *Salze des Caffeïns.* Durch Eintragen des letzteren in überschüssige, möglichst concentrirte, wässerige Säure und Verdunsten der erhaltenen Lösung gewann

---

[1]) In Betracht zu ziehen wäre wohl noch, ob die Isoamylgruppe nicht an den Stickstoff des Piperidins gebunden sei. (*C. L.*) — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 21, 1185 bis 1188.

Er: das *Hydrochlorat*, $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.2H_2O$ [1]); das *Hydrobromat*, $C_8H_{10}N_4O_2.HBr.2H_2O$ [1]); das *Nitrat*, für welches die wohl etwas unwahrscheinliche Formel $(C_8H_{10}N_4O_2.HNO_3)_5.H_2O$ gegeben wird [1]); und das normale *Sulfat*, $(C_8H_{10}N_4O_2)_2.H_2SO_4$, welches übrigens etwas freies Alkaloïd beigemengt enthielt. Das Hydrochlorat und -bromat krystallisirten sehr leicht; das Nitrat, und besonders das Sulfat, schwieriger; die ersten drei Salze erlitten schon bei 75 bis 80° eingreifende Zersetzung, während das letztgenannte noch bei 100° beständig war. *Benzoësaures Caffein* wurde in Krystallen erhalten, die aber einen Ueberschufs von Säure zeigten. Das *Salicylat*, $C_8H_{10}N_4O_2.C_7H_6O_3$, und das *Oxalat*, $(C_8H_{10}N_4O_2)_2.C_2H_2O_4$ [2]), beide schwer löslich, krystallisirten auch aus verdünnter Lösung; das salicylsaure Caffeïn liefs sich ferner aus der gemischten Chloroformlösung der Componenten gewinnen. Das auf letzterem Wege dargestellte *valeriansaure Caffeïn* [1]) enthielt viel freies Alkaloïd beigemischt. *Citronensaures Caffeïn* [3]) hält der Genannte für wahrscheinlich existenzfähig, ohne sich aber irgendwie bestimmt darüber auszudrücken.

E. Schulze und A. Likiernik [4]) beobachteten die *Bildung von Harnstoff bei der Spaltung des Arginins* [5]) durch Barytwasser [5]). Von 12 g der *Kupfernitratverbindung* des Arginins, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2.Cu(NO_3)_2.3H_2O$, entsprechend 6,8 g Arginin, ausgehend, erhielten Sie 0,9 g salpetersauren Harnstoff (= 0,44 g Harnstoff). Da, wie Schulze [6]) gezeigt hat, das Arginin in den (Lupinen-) Keimpflanzen aus Eiweifs entsteht, so wird durch diese Beobachtung der von Drechsel [7]) gelieferte Nachweis, dafs aus Eiweifs über das Lysatin $(C_6H_{13}N_3O_2)$ Harnstoff sich bilden könne, in interessanter Weise ergänzt. *Lysatin* konnte in den zur Gewinnung des Arginins benutzten etiolirten Lupinenkeimlingen nicht aufgefunden werden. Es ist daher wahrscheinlich eine und dieselbe Atomgruppe des Eiweifsmoleküls, welche beim Kochen mit Salz-

---

[1]) Schmidt und Biedermann, JB. f. 1881, 906 f.; f. 1883, 1332. — [2]) Leipen, JB. f. 1889, 2026. — [3]) Gerrard, JB. f. 1888, 2297; Moss, ebendaselbst. — [4]) Ber. 1891, 2701 bis 2704. — [5]) Schulze und Steiger, JB. f. 1886, 1810. — [6]) Dieser JB.: Pflanzenchemie, S. 2206. — [7]) JB. f. 1890, 2162, 2251.

säure Lysatin, bei der physiologischen Spaltung dagegen Arginin erzeugt.

D. Hooper[1]) isolirte ein als *Tylophorin* bezeichnetes Alkaloïd aus der indischen Arzneipflanze *Tylophora (Asclepias) asthmatica (Cynanchum vomitorium)*, und zwar aus dem alkoholischen Extract der Wurzel. Beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung schied es sich krystallinisch ab; in Wasser war es wenig löslich. Das *chlorwasserstoffsaure* und das *salpetersaure Salz* bildeten prismatische Krystalle von neutraler Reaction.

Aus der Fabrik von E. Merck[2]) liegt ein Bericht vor über ein *Muawin* genanntes Alkaloïd aus der *Muawirinde*, welche von einem in Mozambik einheimischen, botanisch noch nicht bestimmten Baume abstammt. Das Muawin bildete einen in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Syrup; sein *Hydrobromat* ein weifses Pulver. Nach Kobert ähnelte das Alkaloïd in seiner Giftwirkung dem Erythrophläin[3]).

H. F. Smith[4]) erhielt das *Cannabinin*[5]) aus *Cannabis indica* als eine gelbgrüne, firnifsartige Masse von coniinähnlichem Geruch, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das *Sulfat* war mikrokrystallinisch.

W. Majert und A. Schmidt[6]) fanden bei einer vergleichenden Untersuchung des *Piperazins* oder *Diäthylendiamins*[7]) und des *Spermins*[8]) — von dessen Hydrochlorat und Phosphat Ihnen durch Schreiner[8]) einige Centigramm zur Verfügung gestellt waren —, dafs die Basen, entgegen der Vermuthung von Ladenburg und Abel[9]), nicht identisch seien. In manchen Punkten allerdings war die Aehnlichkeit sehr grofs. So war, gleich dem Piperazin, auch das Spermin mit Wasserdampf flüchtig und im Geruch von jenem kaum zu unterscheiden. Auch die *Hydrochlorate* stimmten im Wesentlichen überein, und die *Golddoppelchloride* bildeten in beiden Fällen perlmutterglänzende

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 21, 617. — [2]) Chem. Centr. 1891, I, 414 (Ausz.). — [3]) Vgl. JB. f. 1889, 2190. — [4]) Chem. Centr. 1891, II, 702 (Ausz. aus Am. J. Pharm., durch Apothekerzeit. 6, 454). — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 2226. — [6]) Ber. 1891, 241 bis 243. — [7]) JB. f. 1890, 930 f. — [8]) JB. f. 1878, 1003 f. — [9]) JB. f. 1888, 990 ff.

Täfelchen. Dagegen waren die Wismuthjodiddoppelverbindungen und die Phosphate deutlich verschieden. Die *Wismuthjodidverbindung des Piperazins*[1]) setzte sich in granatrothen Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop als rechteckige, gestreckte Täfelchen oder als sternförmig gruppirte Stäbchen erschienen, die entsprechende *Doppelverbindung des Spermins* in orangefarbigen, leichteren Flöckchen, welche sich unter dem Mikroskop aus federartig verbundenen Nädelchen bestehend zeigten. Das *phosphorsaure Piperazin*, aus 2 Mol. Orthophosphorsäure und 3 Mol. Diamin dargestellt, krystallisirte in flachen, quadratischen Täfelchen, oft nach einer Diagonale abgestumpft, während das *phosphorsaure Spermin* in spitzen, abgerundeten Pyramiden, zu Rosetten vereinigt — den sogenannten Charcot'schen Krystallen — auftritt. In der Löslichkeit zeigten beide Salze keine erhebliche Differenz. Bezüglich der Charcot-Schreiner'schen Phosphatkrystalle hatten übrigens Ladenburg und Abel die Möglichkeit in Betracht gezogen, dafs dieselben vielleicht in Wirklichkeit ein Spermincalciumphosphat vorstellten; diese Annahme zu prüfen, reichte das den Ersteren vorliegende Material nicht aus. Dagegen konnten Sie feststellen, dafs Piperazinphosphat ein Doppelsalz mit Calcium nicht bildet. — Was das Verhalten des *Piperazins* im menschlichen Organismus anbetrifft — welches besonders auch wegen der Harnsäure-lösenden Wirkung von Bedeutung ist —, so ergab sich, das die in den Magen eingeführte Base sich schon nach kurzer Zeit unverändert im Harn nachweisen liefs.

A. Poehl[2]), welcher das *Spermin* im Wesentlichen nach der Methode von Schreiner[3]) dargestellt hat, erhielt bei der Analyse des Platinsalzes Zahlen, nach welchen die Base mit dem Piperazin überhaupt gar nicht gleich zusammengesetzt sein würde. Das *Sperminplatindoppelchlorid* wäre danach nämlich $C_{10}H_{26}N_4 . 2H_2PtCl_6$. Auch der Metallgehalt des *Golddoppelsalzes* sprach für die Formel $C_{10}H_{26}N_4 . 4HAuCl_4$.

R. Kobert[4]) untersuchte die physiologische Wirkung des

[1]) JB. f. 1888, 990 ff. — [2]) Ber. 1891, 359 bis 360. — [3]) JB. f. 1878, 1003. — [4]) Therapeut. Monatsh. 5, 129 bis 132.

Cadaverins[1]). Er fand, daſs, wenn diese stark alkalisçhe Base nicht im freien Zustande, sondern in Form des neutralen *Hydrochlorats*[2]) angewendet wird, erst bei auſserordentlich hohen Gaben Vergiftungserscheinungen eintreten. Zwischen der natürlichen und der synthetischen Verbindung (*Pentamethylendiamin*) war dabei kein Unterschied wahrzunehmen. Bemerkenswerth ist, daſs das Alkaloïd, ähnlich dem Piperazin (Diäthylendiamin)[3]), ein relativ leicht lösliches harnsaures Salz giebt.

W. Hunter[4]) studirte den *Einfluſs von Sauerstoff auf die Bildung der Ptomaïne.* Als Material benutzte Er dabei mit kaltem Wasser bereitetes Fleischextract, welches Er, meist unter Zusatz von Pankreasauszug, sowie etwas kohlensaurem Kalk, der Fäulniſs überlieſs, theils bei reichlichem, theils bei beschränktem Zutritt von Sauerstoff, theils unter gänzlichem Ausschluſs des letzteren. Nach einer gewissen Zeit wurde die Masse nach der Methode von Udranszky und Baumann[5]) auf Diamine verarbeitet, wobei hauptsächlich immer nur das *Dibenzoylderivat des Cadaverins*[6]), vom Schmelzpunkte 127,5 bis 129°, erhalten wurde; *Putrescin*[6]) fand sich nur in Spuren. Die gröſste Menge von Diamin ergab sich bei den unter Sauerstoffausschluſs verlaufenen Experimenten; bei reichlichem Sauerstoffzutritt dagegen bildete sich nur Ammoniak.

Oechsner de Coninck[7]) machte eine weitere Mittheilung über das *Ptomaïn*, $C_{10}H_{15}N$, *aus gefaulten Seepolypen*[8]). Dessen *Hydrobromat*, $C_{10}H_{15}N . HBr$, krystallisirte in Nadeln, die sich an der Luft roth färbten und zerflossen. Das *„modificirte“ Platinsalz*, $(C_{10}H_{15}N)_2 . PtCl_4$, schied sich in hellbraunen Schuppen aus und schmolz gegen 206°. Das *Golddoppelsalz*, $C_{10}H_{15}N . HAuCl_4$, bildete einen hellgelben Niederschlag. Die *Jodmethylverbindung*, $C_{10}H_{15}N . CH_3J$, in warmem Alkohol gelöst, gab mit wenig Kalilauge eine rothe, dann braune Färbung, und die Flüssigkeit entwickelte allmählich eine grünblaue Fluorescenz[9]).

[1]) Vgl. JB. f. 1887, 2229; Behring, JB. f. 1888, 2448. — [2]) Bocklisch, JB. f. 1885, 1732; Ladenburg, JB. f. 1886, 701. — [3]) Vgl. dazu oben, S. 2152. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 49, 376 bis 379. — [5]) JB. f. 1889, 2179. — [6]) JB. f. 1885, 1732. — [7]) Compt. rend. 112, 584 bis 585. — [8]) JB. f. 1890, 2111. — [9]) Vgl. JB. f. 1888, 2300.

b) Bitterstoffe.

F. Anderlini[1]) bemerkte in einer Wiederholung Seiner Publication über *einige Derivate des Cantharidins*[2]), dafs der bei der Darstellung des Phenylhydrazons als Nebenproduct beobachtete Körper vom Schmelzpunkte 130 bis 131° sich als *Acetylphenylhydrazin*[3]) herausgestellt habe[4]).

Derselbe[5]) berichtete über *Derivate des Cantharidinimids. Cantharidinmethylimid*, $C_{10}H_{12}O_3N(CH_3)$, wurde sowohl aus Cantharidinimid durch Erhitzen mit Jodmethyl, Methylalkohol und kohlensaurem Natrium auf 100°, wie auch aus Cantharidin durch Erhitzen mit methylalkoholischem Methylamin auf 145° erhalten; aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt, bildete es rhombische Prismen (010), (110), (011), mit dem Axenverhältnifs 0,575 0 : 1 : 0,7468, vom Schmelzpunkte 125°. — *Cantharidinäthylimid*, $C_{10}H_{12}O_3N(C_2H_5)$, resultirte analog sowohl aus Cantharidinimid und Jodäthyl, wie auch aus Cantharidin und Aethylamin; es krystallisirte aus Alkohol in rhombischen Prismen, welche grofse Aehnlichkeit mit denjenigen des Methylderivates zeigten: (010), (110), (011), (101); $a:b:c$ = 0,5235 : 1 : 0,7868. Es schmolz bei 105°. — *Cantharidinamylimid*, $C_{10}H_{12}O_3N(C_5H_{11})$, aus Cantharidinimid und Jodamyl gewonnen, schied sich aus heifsem Alkohol ölig ab, krystallisirte langsam und schmolz dann bei 46°. *Cantharidinallylimid*, $C_{10}H_{12}O_3N(C_3H_5)$, wurde aus Cantharidin und alkoholischem Allylamin dargestellt sowie aus Weingeist in monoklinen Krystallen erhalten, welche ergaben: (100), (010), (110), (011), ($\bar{1}$12), ($\bar{1}$32); $a:b:c$ = 0,2823 : 1 : 0,5943; β = 67° 35′ und den Schmelzpunkt 80° zeigten. — *Cantharidinphenylimid*, $C_{10}H_{12}O_3N(C_6H_5)$, setzte aus Alkohol monokline Krystalle ab: (100), (001), ($\bar{1}$01), (110), (310), ($\bar{1}$12); 2,7798 : 1 : 1,9818; β = 89° 40′. Es schmolz bei 129°. — *Cantharidin-α-naphtylimid*, $C_{10}H_{12}O_3N(C_{10}H_7)$, krystallisirte aus Alkohol oder Aceton in ebenfalls monoklinen

---

1) Gazz. chim. ital. 21a, 454 bis 460. — 2) JB. f. 1890, 2112. — 3) Vgl. Beythien und Tollens, JB. f. 1889, 2058. — 4) Siehe auch die Anmerkung Ber. 1891, 1993. — 5) Gazz. chim. ital. 21a, 460 bis 470; Ber. 1891, 1993 bis 1996.

Formen: (100), (010), (001), (120), (110), (011), ($\bar{1}$04), ($\bar{1}$12); 0,5581 : 1 : 1,7534; β = 83° 59'; häufig in Zwillingen nach (100). Dessen Schmelzpunkt lag bei 230 bis 232°. — *Cantharidinacetylimid*, $C_{10}H_{12}O_3N(C_2H_3O)$, enstand bei längerem Erhitzen von Cantharidinimid mit Essigsäureanhydrid auf etwa 200°; aus Benzol umkrystallisirt, schmolz es bei 148°. — Die angeführten krystallographischen Bestimmungen rühren von G. B. Negri her [1]).

Eine weitere Arbeit von F. Anderlini und A. Ghira [2]) behandelt zunächst eine *neue Darstellungsmethode der Cantharsäure.* Letztere, $C_{10}H_{12}O_4$, wurde danach beim Auflösen von Cantharidin in Chlorsulfonsäure gewonnen. Sie bildete prismatische oder tafelförmige Krystalle — nach Negri, welcher auch die anderen krystallographischen Daten dieser Veröffentlichung geliefert hat, der rhombischen Combination (100), (010), (110), (111), (101), mit dem Axenverhältnifs 0,9622 : 1 : 0,6866 [3]). Der Schmelzpunkt lag bei 275°. Ihr *Oxim* ($C_{10}H_{13}NO_4$) schmolz bei 166° [4]) und krystallisirte in monoklinen Tafeln: (001), (100), (101), ($\bar{1}$01), (110), ($\bar{1}$21); $a:b:c$ = 1,0772 : 1 : 1,2402; β = 87° 1'. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak lieferte sie ein mit Cantharidinimid isomeres, bei 187° schmelzendes *Amidoderivat*, $C_{10}H_{13}O_3N$, welches aus Wasser in monoklinen Täfelchen anschofs: (100), (010), (111), ($\bar{1}$11); $a:b:c$ = 0,9117 : 1 : 0,6649; β = 83° 6'. — Sodann wird über die *Isomerisation der Cantharsäure* zu einer *Isocantharidin* genannten Verbindung berichtet. Diese Umwandlung geschieht unter dem Einflusse von Acetylchlorid bei 135°. Das Isocantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, krystallisirte aus Alkohol in monoklinen Formen (100), (001), ($\bar{1}$01), (010), (110), (120), ($\bar{1}$12), mit dem Axenverhältnifs 1,0273 : 1 : 1,1795 und dem Neigungswinkel 59° 0'; es schmolz bei 75 bis 76°. Es stellt das Anhydrid der zweibasischen *Isocantharidinsäure* vor, in welche

---

[1]) Vgl. Dessen Abhandlung Accad. dei Lincei Rend. [4] 7a, 355 bis 360. — [2]) Gazz. chim. ital. 21b, 52 bis 62; Ber. 1891, 1996 bis 2000, wo übrigens Ghira als Mitarbeiter nur bezüglich des zweiten Theiles der Untersuchung genannt ist. — [3]) Vgl. dagegen Piccard, JB. f. 1878, 834. — [4]) Homolka, JB. f. 1886, 1764, giebt 175 bis 180° an, obige Zahl dagegen für Cantharidoxim.

es bei längerem Kochen der wässerigen Lösung übergeht. Aus dieser scheidet sich die entstandene Säure in farblosen Krystallen, $C_{10}H_{14}O_5 . H_2O$, ab, welche wasserhaltig bei 153°, entwässert aber bei 163° schmelzen, unter Rückwandlung in das Anhydrid. Das *Silbersalz* der Isocantharidinsäure bildete einen flockigen Niederschlag, $C_{10}H_{12}O_5Ag_2 . 3H_2O$; das *Baryumsalz* dagegen Krystalle, $C_{10}H_{12}O_5Ba . 5H_2O$. Der *Dimethylester*, $C_{12}H_{18}O_5$, konnte sowohl aus Methylalkohol und Aether, wie auch aus Wasser krystallisirt erhalten werden, schmolz bei 81 bis 82° und war unzersetzt flüchtig.

P. Gucci und G. Grassi-Cristaldi[1]) veröffentlichten in einer Abhandlung über *Derivate des Santonins*, vorläufig ohne analytische Daten, Studien über Bildungsweise und Umsetzungen der beiden *Hyposantonine*, welche von Ersterem[2]) aus Santoninoxim, von Letzterem[3]) aus Santoninphenylhydrazon durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen waren. Bei diesen Reactionen bildet sich offenbar zunächst *Santoninamin*, $C_{15}H_{19}O_2(NH_2)$, welches durch Reduction von Santoninoxim in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure dargestellt werden konnte und ein *Sulfat*, $C_{15}H_{21}NO_2 . H_2SO_4 . H_2O$, vom Schmelzpunkte 145 bis 146°, mit $[\alpha]_D = -103,7°$, sowie ein *Hydrochlorat*, $C_{15}H_{21}NO_2 . HCl$, vom Schmelzpunkte 199°, mit $[\alpha]_D = -136,8°$, lieferte. Durch salpetrige Säure wurde das Santoninamin, indem das hierbei in erster Phase jedenfalls gebildete *Hydroxylderivat*, $C_{15}H_{19}O_2(OH)$, sofort Wasser abspaltete, in das bei 152° schmelzende *Hyposantonin* ($C_{15}H_{18}O_2$) übergeführt. Auch beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Amins findet Umwandlung in Hyposantonin statt. Wird letzteres in Barytwasser gelöst und dann mit sehr verdünnter Säure versetzt, so resultirt *Hyposantoninsäure*, $C_{15}H_{20}O_3$, welche aus Alkohol in grofsen Krystallen anschiefst und linksdrehend wirkt. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, wandelt sich diese Säure in das ursprüngliche Lacton zurück. Für sich oder mit Wasser auf 100° erhitzt, geht sie dagegen in *Isohypo-*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 7b, 35 bis 40. — [2]) JB. f. 1890, 1093. — [3]) Daselbst, S. 1108.

santonin (Schmelzpunkt 168°) über. Die letzterem entsprechende *Isohyposantoninsäure*, $C_{15}H_{20}O_3$, wurde nur als fadenziehende Masse erhalten; sie wirkte rechtsdrehend. Mittelst Einwirkung von Chlor- oder Jodwasserstoffsäure wandelt sich das Hyposantonin unter intermediärer Anlagerung und Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff in die isomere *Dihydrosantinsäure*, $C_{15}H_{18}O_2$, um, welche bei 120 bis 121° schmilzt und rechtsdrehend ist. Das Isohyposantonin lagert sich analog in *Dihydroïsosantinsäure* um, welche bei 96 bis 97° schmilzt und inactiv ist. Diese letztere Säure entsteht auch bei fortgesetzter Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die erstere. Durch Behandlung mit Jod, in essigsaurer Lösung, wird die Dihydrosantinsäure in *Santinsäure*, $C_{15}H_{16}O_2$, übergeführt, welche ebenfalls nach rechts dreht, sowie bei 132,5° schmilzt; die Dihydroïsosantinsäure dagegen in *Isosantinsäure*, welche, wie ihre Muttersubstanz, inactiv ist. Bei der trockenen Destillation mit Baryt geben Santin- und Isosantinsäure unter Abspaltung von Kohlensäure *Aethyldimethylnaphtalin*, $C_{14}H_{16}$, als ein bei 298 bis 302° siedendes, fluorescirendes Oel. Dihydrosantin- und -isosantinsäure liefern bei gleicher Behandlung ein Gemisch von *Aethyldimethyldihydronaphtalin* und Aethyldimethylnaphtalin, woraus durch Jod letzteres rein gewonnen wird. Mit Kaliumpermanganat entsteht aus Dihydrosantin- und -isosantinsäure, sowie aus Hypo- und Isohyposantonin *p-Dimethylphtalsäure*, welche dabei zunächst in Gestalt ihres bei 143,5° schmelzenden *Anhydrides* erhalten wurde. Letzteres geht beim Auflösen in 90procentigem Alkohol in die Säure über, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 96° schmilzt und bei 100° wieder ins Anhydrid umgewandelt wird. Bei der trockenen Destillation mit Baryt giebt sie *p-Xylol*. — Die gegenseitigen Beziehungen der erwähnten Körper sind auf der folgenden Tafel veranschaulicht:

Santonin (wahrscheinlichste Formel) ⟶ *Santoninphenylhydrazon*

↓ ↓

Santoninoxim ⟶ *Santoninamin* (u. hypothetisches *Hydroxylderivat*)

↓

Hyposantoninsäure u. *Isohyposantoninsäure* ⟷ *Hyposantonin* ⟶ *Isohyposantonin*

↓ ↓

Santinsäure und *Isosantinsäure* ⟵ *Dihydrosantinsäure* u. *Dihydroïsosantinsäure*

↓ ↓

Dimethyläthylnaphtalin ⟵ *Dimethyläthyldihydronaphtalin*

Dimethylphtalsäure ⟶ *p-Xylol*

A. Oglialoro und O. Forte[1]) erhielten durch *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf Pikrotoxidhydrat*[2]), $C_{15}H_{18}O_7$ — welches durch Behandlung von Pikrotoxin mit Kali dargestellt war und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 246 bis 247° schmolz — eine als *Pikrotoxinsäure* bezeichnete Verbindung, $C_{15}H_{18}O_4$. Dieselbe war in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und bildete weiſse, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkte 134°. Ihr *Silbersalz*, $C_{15}H_{17}O_4Ag$, fiel als krystallinisches Pulver aus.

St. v. Kostanecki[3]) bereitete aus *Gentisin*[4]) ($C_{14}H_{10}O_5$) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, unter Abspaltung von Methyl[4]), eine *Gentiseïn* benannte Verbindung, welche sich aus Alkohol in strohgelben Nadelgruppen, $C_{13}H_8O_5 . 2H_2O$, absetzte. Dieselbe gab ihr Krystallwasser bei 100° oder über Schwefelsäure ab, schmolz bei 315° und löste sich in Alkali gelb auf. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat lieferte sie *Triacetylgentiseïn*, $C_{13}H_5O_2(OC_2H_3O)_3$, welches aus Eisessig in weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkte 226° krystallisirte. Das Gentiseïn zeigte sich, im Gegensatz zum Gentisin, befähigt, mit Thonerde gebeizte Baumwolle gelb anzufärben.

Derselbe und E. Schmidt[5]) gewannen, einer zweiten Mittheilung über *Gentisin* zufolge, sowohl aus diesem, wie auch aus dem *Gentiseïn* durch Erhitzen mit Jodmethyl und Kalihydrat in Methylalkohol auf 100° ein als *Gentisinmonomethyläther* oder *Gentiseïndimethyläther* zu bezeichnendes Derivat, $C_{15}H_{12}O_5 = C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OH)$. Dasselbe, in Alkohol schwer löslich, krystallisirte aus Eisessig in breiten, hellgelben Nadeln und schmolz bei 167°. Es bildete schwer lösliche, gelbe *Alkalisalze*. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ergab es *Acetylgentiseïndimethyläther*, $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)$, welcher aus Alkohol in weiſsen

---

1) Gazz. chim. ital. 21b, 213 bis 215. — 2) Paternò und Oglialoro, JB. f. 1881, 979; Paternò und Nasini, JB. f. 1886, 57. — 3) Monatsh. Chem. 12, 205 bis 210; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 231 bis 236. — 4) Hlasiwetz und Habermann, JB. f. 1876, 874. — 5) Monatsh. Chem. 12, 318 bis 322; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 267 bis 271.

Nadeln vom Schmelzpunkte 189° anschoſs. — Das Gentisin ist vielleicht als ein methylirtes Trioxyxanthon zu betrachten [1]).

Kohlenhydrate; Glycoside.

a) Kohlenhydrate.

Von einer Reihe weiterer Arbeiten E. Fischer's auf dem Gebiete der Zuckerarten sind zuerst nähere Mittheilungen [2]) über *d-* und *i-Mannozuckersäure* [3]) zu erwähnen. — Die *d-Mannozuckersäure* untersuchte Er in Gemeinschaft mit F. Wirthle. Zu ihrer Darstellung wurde, entsprechend der von Kiliani [3]) für die Bereitung der „Metazuckersäure" gegebenen Vorschrift, d-Mannonsäurelacton mit $1^1/_2$ Thln. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 während 24 Stunden auf 50° erwärmt; die erhaltene Lösung muſste zunächst auf d-mannonsaures Calcium verarbeitet werden, das als krystallinisches Pulver ausfiel. Letzteres wurde mit Oxalsäure zersetzt und das eingeengte Filtrat mit etwas Alkohol vermischt, worauf es krystallinisch erstarrte; durch Umkrystallisirung aus Alkohol wurden lange Nadeln gewonnen, welche das *Doppellacton* der d-Mannozuckersäure, $C_6H_6O_6$, vorstellten. Dieses sinterte gegen 170° und schmolz unter Gasentwickelung zwischen 180 und 190°. In heiſsem Wasser war es sehr leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich, wodurch es sich von dem l-Doppellacton unterscheiden würde. Gleich diesem reducirte es Fehling'sche Lösung in der Wärme sehr stark. Die Lösung reagirte, frisch bereitet, kaum sauer und ergab $[\alpha]_D^{23} = \frac{+16,14^0 . 100}{2 . 3,932 . 1,0176} = +201,7^0$. Das l-Doppellacton zeigte nahezu ebenso starke Drehung nach links. Von Salzen der d-Mannozuckersäure wurden auſser dem erwähnten *Calciumsalz*, $C_6H_8O_8Ca$ (über Schwefelsäure getrocknet), noch analysirt: das

---

[1]) Diese Vermuthung ist inzwischen durch die Synthese bestätigt. — [2]) Ber. 1891, 539 bis 546. — [3]) JB. f. 1890, 2130.

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8Sr$, ein krystallinisches Pulver; das *Baryumsalz*, $C_6H_8O_8Ba$, mikroskopische, langgestreckte Täfelchen; und das besonders schwer lösliche *Cadmiumsalz*, $C_6H_8O_8Cd$, ebenfalls mikroskopische Tafeln bildend. Ein schwer lösliches Monokaliumsalz, wie es für die Zuckersäure charakteristisch ist, gab die neue Säure nicht. Dagegen lieferte sie ein rhomboëderähnlich krystallisirendes *Diamid* [1]), $C_6H_{12}N_2O_6$, das nach vorheriger Dunkelfärbung gegen 189° schmolz; ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches *Einfach-Phenylhydrazid*, $C_{12}H_{14}N_2O_6$, in farblosen Nadeln, die bei 190 bis 191° schmolzen, und, wie schon früher [2]) erwähnt, ein fast unlösliches *Doppel-Phenylhydrazid*, $C_{18}H_{22}N_4O_6$, in schwach gelb gefärbten Plättchen, die gegen 212° schmolzen. — Nach Versuchen von O. Piloty läfst sich die *d-Mannozuckersäure* auch direct aus Steinnufsspänen darstellen, indem man diese mit 3 procentiger Salzsäure zuerst in der Kälte auszieht, dann in der Wärme verzuckert, die colirte Flüssigkeit mit Bleiweifs neutralisirt, das Filtrat eindampft und den resultirenden Mannosesyrup mit Salpetersäure oxydirt [3]). — Das *i-Mannozuckersäure-Doppellacton* wurde von W. St. Smith sowohl durch Zusammenbringen der d- und l-Doppellactone, wie auch durch Oxydation von i-Mannonsäurelacton mit Salpetersäure dargestellt. Es krystallisirte in langen Prismen, die in warmem Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich waren; es färbte sich gegen 170° dunkel und schmolz gegen 190°. Auch die *i-mannozuckersauren Salze* zeigten grofse Aehnlichkeit mit denjenigen der d-Säure. Das *Diamid*, $C_6H_{12}N_2O_6$, bildete Tafeln, welche nach vorheriger Gelbfärbung zwischen 183 und 185° schmolzen; das *Einfach-Phenylhydrazid* eine fast farblose Krystallmasse, bei 190 bis 195° schmelzend; das *Doppel-Phenylhydrazid*, $C_{18}H_{22}N_4O_6$, fast farblose, kaum lösliche Plättchen, zwischen 220 und 225° schmelzend. — Anhangsweise kündigt Fischer dann noch die neuen Säuren an, welche Er in weiteren, in einem anderen Capitel dieses Jahresberichtes [4]) wiedergegebenen Abhandlungen als *Talonsäure*, *Taloschleimsäure* und *Alloschleimsäure* beschrieben hat.

---

1) Vgl. JB. f. 1887, 1458. — 2) JB. f. 1889, 2040. — 3) d-Mannozuckersäure aus Mannit s. Easterfield, diesen JB., S. 1346. — 4) S. 1735 ff.

Derselbe und O. Piloty[1]) zeigten, dafs die bei der *Reduction der Zucker(lacton)säure*[2]) mit Natriumamalgam in schwefelsauer gehaltener Lösung entstehende, reducirende Säure thatsächlich *Glucuronsäure* ist. Sie wurde in Form ihres gut krystallisirten *Lactons* identificirt, welches, ebenso wie ein von Thierfelder[3]) aus Euxanthinsäure dargestelltes Präparat, bei 170 bis 178° unter Zersetzung schmolz und in 4 procentiger Lösung $[\alpha]_D^{20} = +19{,}1^0$ zeigte. Bei weiterer Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht aus ihr die derart schon von Thierfelder[3]) in Gestalt ihres Lactons gewonnene Säure, $C_6H_{12}O_7$, welche ein neues Stereo-Isomeres der Gluconsäure vorstellt und ihrer Entstehung nach sich von dieser dadurch unterscheidet, dafs sie das Carboxyl am entgegengesetzten Ende der Kohlenstoffkette trägt, wie jene. Fischer und Piloty geben ihr den Namen *(d-) Gulonsäure*, abgeleitet aus Gluconsäure durch Umstellung von *l* und *u* und Fortlassung des *c*. Ihr Lacton liefert mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (dritte Reductionsstufe) eine Zuckerart, welche demgemäfs die Aldehydgruppe am entgegengesetzten Ende der Kohlenstoffkette gebunden enthält, wie die Glucose, und *(d-) Gulose* genannt ist. Diese wird sich schliefslich (in vierter Reductionsstufe) jedenfalls in Sorbit überführen lassen. Die Beziehungen der behandelten Verbindungen zu einander erhellen aus folgender Zusammenstellung, in welche, als möglicher Weise der Glucuronsäure entsprechend, die Oxygluconsäure von Boutroux[4]) mit aufgenommen ist:

Sorbit	CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH
Glycose	CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COH
Gluconsäure	CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COOH
Oxygluconsäure? . .	COH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COOH
Zuckersäure	COOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COOH
Glycuronsäure . . .	COOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COH
Gulonsäure	COOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH
Gulose	COH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH
Sorbit	CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH

---

[1]) Ber. 1891, 521 bis 528. — [2]) JB. f. 1890, 1709. — [3]) Vgl. daselbst, S. 1705. — [4]) Daselbst, S. 1704.

d-Glucon- und d-Gulonsäure, sowie d-Glucose und d-Gulose sind die ersten Beispiele für die von der Theorie vorausgesehenen optisch activen *Körperpaare mit unsymmetrischer Structur*, welche einem und demselben (activen oder inactiven) Körper mit *symmetrischer Structur* — d-Zuckersäure resp. d-Sorbit — entsprechen. Gluconsäure konnte übrigens als Reductionsproduct der Zuckerlactonsäure nicht aufgefunden werden. — Das *d-Gulonsäurelacton* bildete Krystalle vom Schmelzpunkte 180 bis 181°; es zeigte $[\alpha]_D^{20} = \frac{+5{,}3^0 . 100}{9{,}2717 . 1{,}0373} = +55{,}1^0$. Mit 1 Thl. Phenylhydrazin und 3 Thln. Wasser erwärmt, gab es ein *Phenylhydrazid*, das sich als Krystallbrei abschied, bei 147 bis 149° schmolz und in Wasser, sowie auch in heifsem Alkohol, leicht löslich war, sich dadurch von den recht schwer löslichen Hydraziden der Glucon-, Mannon- und Galactonsäure unterscheidend. Durch Salpetersäure wurde die Gulonsäure wieder in Zuckersäure übergeführt. — Die *d-Gulose* bildete einen farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Syrup. Gegen Phenylhydrazin zeigte sie ganz das gleiche Verhalten, wie die in der folgenden Abhandlung beschriebene l-Gulose. Durch Bierhefe wurde sie merkwürdiger Weise nicht in Gährung versetzt. — Bezüglich der *Bildung der Glycuronsäure im Organismus* bemerken die Genannten, auf Grund der gewonnenen Erkenntnifs über das Verhältnifs dieser Säure zum Traubenzucker, schliefslich noch, dafs zunächst offenbar eine Verbindung des betreffenden Paarlings (Euxanthon etc.) mit Glucose entstehe, in welcher die Aldehydgruppe der letzteren in Anspruch genommen und deshalb vor Oxydation geschützt sei, welcher letzteren alsdann die primäre Alkoholgruppe anheimfalle.

E. Fischer und R. Stahel[1]) fanden sodann, dafs die aus *Xylose* auf dem Wege der Blausäureaddition erhaltene *Xylosecarbonsäure*[2]) den optischen Gegenkörper der d-Gulonsäure vorstelle. Gleichzeitig mit dieser: *l-Gulonsäure* bildet sich übrigens aus Xylose noch eine *zweite Säure*, die in der Mutterlauge des Lactons der ersteren gelöst bleibt[3]). — Das *l-Gulonsäurelacton*,

---

[1]) Ber. 1891, 528 bis 537. — [2]) JB. f. 1890, 1711. — [3]) Es ist dies die

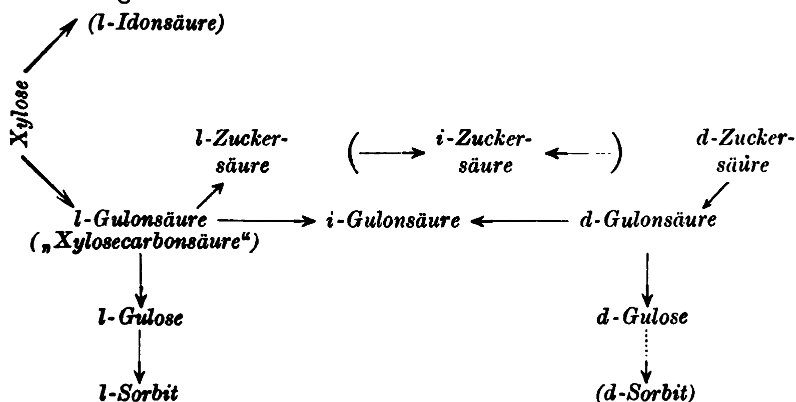
$C_6H_{10}O_6$, stimmte nach Haushofer in der Krystallform ganz mit dem von Linck[1]) gemessenen d-Lacton überein; nur waren die grofsen, prachtvoll ausgebildeten Krystalle meist nach der Brachyaxe gestreckt, in deren Zone $2\breve{P}\infty$ (021) vorherrschte, und zeigten aufserdem das Sphenoëder $-\frac{P}{2}(1\bar{1}1)$. Sie schmolzen bei 179 bis 181° (uncorr.) und ergaben $[\alpha]_D^{20} = \frac{-10{,}47^{0}\,.\,100}{2\,.\,9{,}15\,.\,1{,}034} = -55{,}3^{0}$. Von den Salzen der l-Gulonsäure ist das ***basische Baryumsalz*** schon (l. c.) erwähnt; das ***neutrale Baryumsalz*** war sehr leicht löslich und nicht krystallisirt zu erhalten; das ***Calciumsalz***, $2(C_6H_{11}O_7)_2Ca.7H_2O$, krystallisirte sehr langsam in Nadelsphären. Das ***Phenylhydrazid***, $C_6H_{11}O_6-N_2H_2C_6H_5$, bildete eine leicht lösliche Krystallmasse und schmolz bei 147 bis 149°. — Durch Zusammenbringen von l-Gulonsäurelacton mit der gleichen Menge d-Lacton in wässeriger Lösung und Eindampfen wurde eine schon bei 160° schmelzende, optisch inactive und daher als ***i-Gulonsäurelacton*** angesprochene Krystallmasse erhalten[2]). — Salpetersäure verwandelte das l-Gulonsäurelacton in ***l-Zuckersäure***[3]), welche ein äufserst schwer lösliches, krystallinisches ***Calciumsalz***, $C_6H_8O_8Ca.4(?)H_2O$, gab und als ***saures Kaliumsalz***, $C_6H_9O_8K$, identificirt wurde; letzteres löste sich in 67,7 Thln. Wasser von 15°. — Bei der Behandlung mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung lieferte das l-Gulonsäurelacton ***l-Gulose*** als farblosen, süfs schmeckenden Syrup; derselbe drehte ganz schwach nach rechts und war nicht gährfähig. Mit essigsaurem Phenylhydrazin gab die Gulose je nach den Bedingungen ein ***Phenylhydrazon*** oder ein ***Osazon***; ersteres, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, bildete weifse Nädelchen, die in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem dagegen und in Alkohol etwas schwerer löslich waren und bei 143° schmolzen. Das Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, schied sich als gelbe,

---

inzwischen als *l-Idonsäure* beschriebene Verbindung. l-Gulon- und l-Idonsäure leiten sich also in ganz gleicher Weise von der Xylose ab, wie l-Glucon- und l-Mannonsäure von der Arabose. — [1]) Siehe Thierfelder, JB. f. 1890, 1706. — [2]) Einer weiteren Untersuchung zufolge lag nur ein Gemisch von d- und l-Lacton vor. In anderen Derivaten ist jedoch die i-Gulonsäure existenzfähig. — [3]) JB. f. 1890, 2124.

flockig-krystallinische Masse ab, vom Schmelzpunkte 156°; es wurde von Alkohol leicht aufgenommen und war auch in heifsem Wasser merklich löslich; durch letztere Eigenschaft unterschied es sich von allen bisher dargestellten Osazonen der natürlichen Hexosen, ähnelte darin hingegen dem Arabosazon und Xylosazon; ähnlich war es auch dem *β*-Acrosazon [1]). — Bei weiterer Reduction mit Natriumamalgam lieferte die l-Gulose einen Syrup, der beim Schütteln mit Benzaldehyd und 50 procentiger Schwefelsäure eine undeutlich krystallinische *Benzalverbindung* [2]) gab; aus dieser durch Kochen mit 5 procentiger Schwefelsäure wieder abgespalten, wurde das Reductionsproduct aus Alkohol zunächst nur amorph, schliefslich aber auch krystallisirt erhalten; es schmolz nach dem Trocknen im Vacuum bei 70 bis 75° und zeigte in Boraxlösung schwache Linksdrehung. Unzweifelhaft lag *l-Sorbit* vor.

Dies wird in einer Notiz Derselben [3]) über *l-Sorbit* bestätigt. Die aus 90 procentigem Alkohol nach etwa acht Tagen abgeschiedenen, warzenförmig gruppirten Nädelchen zeigten vacuumtrocken die Zusammensetzung $(C_6H_{14}O_6)_2 . H_2O$ und in gesättigter Boraxlösung ebenso starke Linksdrehung, wie *d-Sorbit* Rechtsdrehung; bei letzterem war $[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,25^{\circ} . 100}{2 . 8,69 . 1,043} = +1,4^{\circ}$. — Nach den vorstehend referirten Untersuchungen läfst sich die im vorjährigen Berichte, S. 2131, gegebene Tafel in folgender Weise ergänzen:



[1]) JB. f. 1887, 2244, 2246. — [2]) JB. f. 1890, 2125. — [3]) Ber. 1891, 2144.

Dieselben[1]) erhielten aus *Xylose* durch Reduction mit Natriumamalgam den zugehörigen Alkohol, *Xylit* genannt, als farblosen Syrup, der eine krystallinische *Benzalverbindung* gab und auch auf Zusatz von Borax inactiv blieb[2]). Der Xylit ist demnach vom *Arabit*[3]) ganz verschieden: letzterer, an sich gut krystallisirend, gab beim Schütteln mit 50procentiger Schwefelsäure und Bittermandelöl keine feste Benzalverbindung und zeigte in gesättigter Boraxlösung Linksdrehung: $[\alpha]_D^{20} = \frac{-1^0 . 100}{2 . 9{,}05 . 1{,}043}$ [4]).

In entsprechender Weise fand E. Fischer[5]) die aus *Xylose* entstehende *Trioxyglutarsäure*[6]) von der *Trioxyglutarsäure aus Arabose*[7]) verschieden[8]). Erstere Säure stellte Er, in Gemeinschaft mit O. Piloty, und in Anlehnung an die von Kiliani[7]) für letztere gegebene Vorschrift, folgendermaſsen dar: 2 Thle. Xylose wurden mit 5 Thln. Salpetersäure 1,2 acht Stunden lang auf 40° erwärmt, die Lösung eingedampft, der rückständige Syrup wieder mit Wasser aufgenommen, mit Calciumcarbonat gekocht und das aus dem Filtrat als Krystallpulver abgeschiedene *trioxyglutarsaure Calcium* mit Oxalsäure zerlegt. Die mit Thierkohle entfärbte Lösung gab beim Eindampfen im Vacuum einen krystallinisch erstarrenden Syrup; aus Aceton wurde die Säure, $C_5H_8O_7$, dann in langen Tafeln gewonnen. Sie schmolz bei 145,5° (corr.) und war inactiv. Alkalische Kupferlösung reducirte sie nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Ihr *Kaliumsalz*, in leicht löslichen, sechsseitigen Täfelchen oder Prismen krystallisirt, war $C_5H_6O_7K_2 . 2H_2O$ zusammengesetzt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor wurde sie zu Glutarsäure reducirt. — Aus *Arabose* dargestellte *Trioxyglutarsäure* schmolz, übereinstimmend mit der Angabe von Kiliani, schon bei 127° und war linksdrehend: $[\alpha]_D^{20} = \frac{-2{,}27^0 . 100}{9{,}59 . 1{,}0441} = -22{,}7^0$ [9]).

---

[1]) Ber. 1891, 537 bis 539 (Schluſs der vorvorigen Abhandlung). — [2]) Vgl. dazu die Note S. 2169. — [3]) JB. f. 1887, 2250. — [4]) = —5,3°. — [5]) Ber. 1891, 1842 bis 1845 (Experimenteller Anhang zur ersten der im Folgenden zusammengefaſsten Abhandlungen). — [6]) Wheeler und Tollens, JB. f. 1889, 2053. — [7]) JB. f. 1888, 2310. — [8]) Wie das übrigens schon Allen und Tollens (JB. f. 1890, 2139) vermuthet hatten. — [9]) Ueber die zweite inactive Trioxyglutarsäure, aus „Ribonsäure", siehe diesen JB., S. 1718.

Auf Grund der so gewonnenen Erkenntnifs der Beziehungen innerhalb der Zuckergruppe konnte Derselbe[1]) nunmehr die *Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren* zu bestimmen unternehmen. Theoretisch sind bekanntlich, gemäfs dem Ausdruck 2^n, 16 Stereoïsomere der Glycose oder der Gluconsäure möglich, ferner, nach der Formel $2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$, 10 Stereoïsomere der Zuckersäure oder des Mannits. Es wird das durch die Tabelle auf folgender Seite veranschaulicht, in welcher die Configurationen der Aldosen durch lineare *Projectionsformeln* dargestellt sind, und zwar in einer solchen Anordnung, dafs die paarweise über einander stehenden immer einen und denselben Körper mit symmetrischer Structur ergeben. Die Tabelle gilt daher, wenn man sich die endständigen Gruppen entsprechend verändert denkt, auch für die Hexite und Dicarbonsäuren, wie selbstverständlich auch für die Hexonsäuren. Die optischen Paare sind seitlich neben einander gestellt, bis auf die beiden letzten, wo der optische Gegenkörper zugleich „Structur-Gegenkörper" ist[2]). — Es wird nun zunächst die Configuration der *Zuckersäure* bestimmt. Diese Säure tritt in zwei entgegengesetzt drehenden Modificationen auf und entsteht sowohl aus Gluconsäure, wie auch aus Gulonsäure: sie mufs demnach eine den Formeln 5 bis 8 (= 11 bis 14) entsprechende Configuration besitzen. Von diesen Nummern sind aber noch 7 und 8 (= 13 und 14) auszuschliefsen, weil Glycose, resp. Gluconsäure durch entgegengesetzte Anordnung des Wasserstoffs und des Hydroxyls an dem der Aldehyd- resp. Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom zu Mannose, resp. Mannonsäure werden, welchen Verbindungen optisch active Körper mit symmetrischer Structur (Mannit und Mannozuckersäure) entsprechen. Es bleiben also

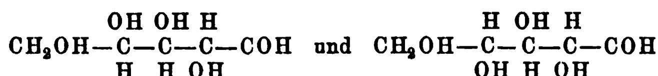
---

[1]) Ber. 1891, 1836 bis 1842; 2683 bis 2687. — [2]) Fischer giebt die Tabelle, wie überhaupt Seine stereochemischen Ausführungen, zunächst in der von van't Hoff und Herrmann („Lagerung der Atome im Raume", 1877) angewandten Schreibweise, welche die Asymmetrie der Kohlenstoffatome je nach deren Sinne mit + und — bezeichnet; erst in der zweiten Abhandlung ersetzt Er diese Formulirung durch die in diesem Referat von vornherein gebrauchten Projectionsbilder.

1	2	3	4
COH	COH	COH	COH
H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	H-C-OH
H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H
HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH
HO-C-H	H-C-OH	H-C-OH	HO-C-H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

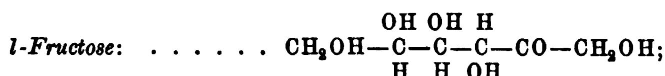
5	6	7	8	9	10
COH	COH	COH	COH	COH	COH
HO-C-H	H-C-OH	H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	H-C-OH
H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	H-C-OH
HO-C-H	H-C-OH	H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	H-C-OH
HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	H-C-OH	H-C-OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
COH	COH	COH	COH	COH	COH
H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	HO-C-H
H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	H-C-OH	H-C-OH	HO-C-H
HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	H-C-OH	HO-C-H
H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
11	12	13	14	15	16

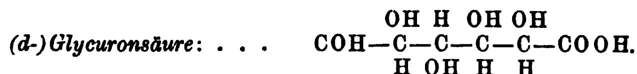
für die beiden Zuckersäuren nur die Formeln 5 und 6 (= 11 und 12), und von diesen wird für *d-Zuckersäure*, selbstredend willkürlich, die zweite, rechtsstehende: 6 (= 12), angenommen. Für *Glycose* und *Gulose* kann man nun weiter zwischen den oberen und unteren Formeln entscheiden, wenn man sich erinnert, dafs l-Gluconsäure aus *Arabose*, l-Gulonsäure aber aus *Xylose* entsteht. Den genannten Pentosen müssen daher die Configurationen



zukommen; von diesen führt die erste zu activem Pentit und activer Trioxyglutarsäure, die letztere zu inactivem Pentit und inactiver Trioxyglutarsäure. Die erste Formel gehört sonach der Arabose, die zweite der Xylose[1]). *l-Glycose* hat also die Configuration 5, *l-Gulose* die Configuration 11, und *d-Glycose* ist durch 6, *d-Gulose* durch 12 dargestellt. *d-Mannose* hat alsdann die Formel 2, *l-Mannose* die Formel 1. Es ergeben sich ferner die Formeln für:

d-Fructose: . . . . . .


l-Fructose: . . . . . .


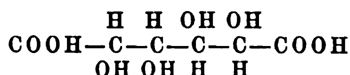
(d-)Glycuronsäure: . . .


Die der *Galactose* entsprechende Dicarbonsäure, die *Schleimsäure*, und die aus letzterer sich bildende *Alloschleimsäure* sind beide inactiv: ihnen sind also die Configurationen 9 (= 15) und 10 (= 16) zuzuschreiben, während der activen *Taloschleimsäure* eine der Formen 7 (= 13) oder 8 (= 14) eigen sein mufs. Die schliefslich noch übrig bleibenden Formen 3 und 4 werden in der ersten der vorliegenden Abhandlungen der sogenannten *Iso-*

[1]) Die Angabe von Bertrand (dieser JB., S. 2173), dafs der Xylit schwache Rechtsdrehung zeige, ist nach dem Verfasser irrthümlich.

zuckersäure und deren optischem Gegenkörper zugesprochen, Verbindungen, deren Natur in neuerer Zeit aber wieder zweifelhaft geworden ist. An ihre Stelle hat Fischer jetzt die *Idozuckersäuren* gesetzt.

Derselbe[1]) erhielt bei der *Reduction der d-Mannozuckersäure* mit Natriumamalgam, in Uebereinstimmung mit der Configurationsformel



(nach welcher beide Carboxyle ganz gleichgestellt sind), ausschliefslich *d-Mannonsäure(lacton).*

H. Jacobi[2]) berichtete über die *Oxime einiger Zuckerarten.* Er gewann das *Glycosoxim*, indem Er in eine nicht zu verdünnte wässerige Lösung von freiem Hydroxylamin — aus 20 g Hydroxylaminsulfat durch Zersetzung mit Baryt dargestellt — 20 g Traubenzucker eintrug, die Flüssigkeit nach dreitägigem Stehen mit Thierkohle entfärbte und dann im Vacuum bei 40 bis 50° zum Syrup eindunstete; dieser wandelte sich langsam in eine farblose Krystallmasse um, die zur weiteren Reinigung aus 80procentigem Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Das Oxim, $C_6H_{12}O_5{=}NOH$, resultirte so in mikroskopischen, schief abgeschnittenen Prismen, die bei 136 bis 137° schmolzen und schwach süfs schmeckten; in absolutem Alkohol waren sie sehr schwer löslich. Auf Fehling'sche Lösung wirkte das Oxim reducirend; es zeigte Linksdrehung, mit anfänglicher Mehrrotation. — Das *Rhamnosoxim*, $C_6H_{12}O_4{=}NOH$, wurde auf ganz analoge Weise dargestellt. Es krystallisirte in gut ausgebildeten, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 127 bis 128°, die in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich waren. Es zeigte Rechtsdrehung mit anfänglicher Wenigerrotation. — *Galactosoxim* [3]) und *Mannosoxim* [4]) waren beide rechtsdrehend, ersteres stärker, letzteres schwächer, und zeigten beide Mehrrotation.

---

[1]) Ber. 1891, 1845. Als Mitarbeiter ist O. Piloty genannt. — [2]) Ber. 1891, 696 bis 699. — [3]) Rischbieth, JB. f. 1887, 2237. — [4]) Fischer und Hirschberger, JB. f. 1889, 2039; Reifs, daselbst, S. 2086.

A. Wohl[1]) stellte ebenfalls *Glycosoxim*, und ferner auch das *Lävulosoxim* dar, wobei Er jedoch eine alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin verwendete. In dieser lösten sich sowohl Trauben- wie auch Fruchtzucker schon in der Kälte in berechneter Menge auf, und die gebildeten Oxime schieden sich nach mehrtägigem Stehen, resp. nach dem Eindunsten über Schwefelsäure, in äufserst kleinen Nädelchen ab. Das Glycosoxim schmolz bei 135°, das Lävulosoxim bei 118°; ersteres drehte sehr schwach, letzteres stärker nach links. Beide reducirten ammoniakalische Silberlösung. Beim Eindampfen von Glycosoxim und Lävulosoxim, ebenso wie von *Galactosoxim* und *Mannosoxim* mit starker Natronlauge bildete sich Cyannatrium. Die zur Bildung der Cyangruppe führende Wasserabspaltung schien jedoch besser durch heifses Essigsäureanhydrid, in dem ein wenig Chlorzink gelöst war, bewirkt zu werden, wobei dann natürlich gleichzeitig Acetylirung stattfand. Glycosoxim lieferte derart ein Product, das durch Eingiefsen der Reactionsflüssigkeit in Wasser als Oel sich abschied und mit verdünntem Alkali schon in der Kälte, mit $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure beim Kochen, Cyanwasserstoff abspaltete. Es würde hier sonach eine Umkehrung der Kiliani-Fischer'schen Methode für den Aufbau kohlenstoffreicherer Zuckerarten aus kohlenstoffärmeren gegeben sein[2]).

B. Tollens[3]) gab eine Zusammenstellung der neueren, von Ihm mit einer Reihe von Schülern im agriculturchemischen Laboratorium zu Göttingen ausgeführten *Untersuchungen über Kohlenhydrate*, soweit sich dieselben namentlich auf die Erkennung und Bestimmung derjenigen Zuckerarten beziehen, welche in der Natur als solche oder in Form von Condensationsproducten vorkommen. In einem einleitenden Capitel wird zunächst der Begriff der sogenannten *„stickstofffreien Extractstoffe“* erörtert; das zweite Capitel (mit C. Wehmer) behandelt die Charakterisirung der *Hexaglycosen* im Allgemeinen durch die Lävulinsäure-Reaction;

[1]) Ber. 1891, 993 bis 996. — [2]) In der That hat der Obige inzwischen auf diese Weise *d-Arabose* aus der Glycose erhalten. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 39, 401 bis 453.

das dritte (mit O. Sohst und R. Gans) die Entdeckung der *Dextrose* durch die Zuckersäure-Reaction; das vierte (mit W. Kent, P. Rischbieth und R. Creydt) die Entdeckung der *Galactose* durch die Schleimsäure-Reaction; das fünfte (mit J. Haedicke) die Erkennung der *Lävulose*; das sechste (mit J. B. Lindsay und L. Jackson) die *Mannose*; das letzte, umfangreichste Capitel endlich (mit W. E. Stone, H. J. Wheeler, E. W. Allen, A. Günther und G. de Chalmot) ist den *Pentaglucosen Arabose* und *Xylose* gewidmet. Aus diesem Abschnitt sei, als im Jahresbericht noch nicht erwähnt, hier angeführt, dafs die *Glycuronsäure*, welche beim Destilliren mit Salzsäure reichlich Furfurol lieferte [1]), auch bezüglich der Farbenreactionen mit Orcin- und Phloroglucin-Salzsäure sich den Pentaglycosen völlig gleich verhält.

Ueber eine Abhandlung von W. E. Stone [2]), die *Pentaglycosen* betreffend, ist schon referirt worden [3]).

Derselbe und D. Lotz [4]) gewannen krystallisirte *Xylose aus* abgekörnten *Maiskolben*. Das gemahlene Material wurde zur Beseitigung von färbenden Substanzen zunächst mit einprocentigem Ammoniak kalt extrahirt, dann mit zweiprocentiger Natronlauge gekocht und die Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, wodurch ein bräunlicher, *gummiartiger Körper* sich ausschied, der gegen 50 Proc. Furfurol lieferte. Derselbe wurde 12 Stunden lang mit zweiprocentiger Schwefelsäure gekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit Calciumcarbonat neutralisirt, zum Syrup eingedunstet, mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, zum Sieden erhitzt und das Filtrat concentrirt, worauf nach einiger Zeit noch gefärbte Krystalle erschienen, welche sich nach weiterer Reinigung als aus Xylose bestehend erwiesen. Von dieser wurden aus $2^1/_2$ kg Maiskolben allerdings nur etwa 6 g erhalten.

G. Bertrand [5]) arbeitete ebenfalls über *Xylose*. Er stellte

---

[1]) JB. f. 1890, 2500 (wo versehentlich „Glyconsäure" steht). — [2]) Am. chem. J. 13, 73 bis 85; Chem. News 63, 206 bis 207; 216 bis 218. — [3]) JB. f. 1890, 2139. — [4]) Ber. 1891, 1657 bis 1658; Am. chem. J. 13, 348 bis 350; Chem. News 64, 29 bis 30. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 5, 554 bis 557; 740 bis 742.

dieselbe aus *Hafer-* und *Weizenstroh* dar [1]) durch Hydrolyse mit 2procentiger Schwefelsäure, wobei Er eine Ausbeute von 4, resp. reichlich 2 Proc. erzielte. — Die aus Xylose durch Oxydation mit Brom entstehende *Xylonsäure* [2]) gab nadelförmig krystallisirte, in Alkohol unlösliche *Brom-* und *Chlorcadmiumdoppelsalze*, $(C_5H_9O_6)_2Cd . CdBr(Cl)_2 . 2H_2O$ [3]); sie unterscheidet sich dadurch von der *Arabonsäure*, welche derartige Doppelsalze nicht erzeugt. — Bei der Reduction mit Natriumamalgam lieferte die Xylose den entsprechenden Pentit, *Xylit*, der als *Dibenzalverbindung* abgeschieden wurde; letztere, $C_5H_8O_5(CH-C_6H_5)_2$, fiel in weifsen, gelatinösen Flocken aus. Hieraus regenerirt, wurde der Xylit als fast farbloser, schwach süfser Syrup erhalten; er zeigte sehr geringe Rechtsdrehung, in 10procentiger Lösung bei 12° $[\alpha]_D$ = circa 0° 50′ [4]). Eine Acetaldehydverbindung liefs sich daraus nicht darstellen. Ebensowenig gelang es, aus *Arabit* eine solche oder eine Benzaldehydverbindung zu gewinnen. Mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhitzt, gab der Xylit ein syrupförmiges *Pentacetat*, $C_5H_7O_5(C_2H_3O)_5$. Mit Salpeterschwefelsäure entstand *Xylitpentanitrat*, $C_5H_7O_5(NO_2)_5$, ein gleichfalls syrupöser Körper, der durch Schlag heftig detonirte. Beim Erwärmen einer Xylitlösung mit Jodwasserstoff (Jod und rothem Phosphor) destillirte das *Amyljodid*, $CH_3-CHJ-CH_2-CH_2-CH_3$, über, welches unter 750 mm Druck gegen 146° siedete und beim Kochen mit Bleihydroxyd in *Methylpropylcarbinol* (Siedepunkt 119° bei 759 mm) verwandelt wurde.

Der vorläufige Bericht [5]) über eine Mittheilung Desselben, betreffend das *Verhalten der Hexosen und Pentosen zu Orcin- und Phloroglucin-Salzsäure*, veranlafste B. Tollens [6]), darauf hinzuweisen, dafs Er im Verein mit Wheeler und mit Allen [7]) die *Farbenreactionen*, welche *Arabose* und *Xylose* damit geben, bereits genau beschrieben habe [8]).

---

[1]) Vgl. Allen und Tollens, JB. f. 1890, 2137 (auch diesen JB., vorige S.); Hébert, JB. f. 1890, 2535. — [2]) Daselbst, S. 2138. — [3]) Analytische Daten fehlen. — [4]) Vgl. Fischer (und Stahel), diesen JB., S. 2166 u. 2169. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 5, 932 (Sitzungsprotokoll). — [6]) Daselbst 6, 161 bis 162. — [7]) JB. f. 1889, 2053, 2066; f. 1890, 2137 (vgl. auch diesen JB., vorige S.). — [8]) Die eigentliche Abhandlung von Bertrand findet sich

A. C. Chapman [1]) stellte weitere *Verbindungen der Glycose mit Metalloxyden* [2]) dar. *Nickelglycosat* fiel beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Nickelhydroxyd mit einer Lösung von *Traubenzucker* in 90procentigem Alkohol als blafsgrüner Niederschlag, $C_6H_{12}O_6 . 2 NiO . 3 H_2O$ (vacuumtrocken), aus. *Chromglycosat*, in analoger Weise zu erhalten, bildete einen flockigen, lila- oder, getrocknet, schieferfarbigen Niederschlag, $C_6H_{12}O_6 . Cr_2O_3 . 4 H_2O$. Zur Darstellung von *Ferriglycosat* wurde Traubenzucker im Ueberschufs in Eisenchloridlösung eingetragen, Ammoniak zugegeben und die resultirende, tiefrothe Flüssigkeit in Alkohol gegossen; der dabei sich abscheidende orangerothe Niederschlag zeigte im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $2 C_6H_{12}O_6 . 3 Fe_2O_3 . 3 H_2O$. Frisch bereitet, war er in Wasser löslich.

Eine Mittheilung von A. Freund [3]) über *Sorbose* und *Sorbit* aus Vogelbeersaft ist schon im vorjährigen Bericht [4]) besprochen.

A. Panormow [5]) studirte die *Benzoylirung von Körpern der Kohlenhydratgruppe* nach dem von Baumann angewandten Verfahren [6]). Da in diesem JB., S. 1371, über die Arbeit, nach einer anderen Quelle, bereits referirt ist, seien hier die erhaltenen Verbindungen nur nochmals kurz aufgezählt. Es sind: *Pentabenzoylglycose*, *-lävulose* und *-galactose*, mit den Schmelzpunkten 178°, 78 bis 79° und 78 bis 82° [7]); *Heptabenzoylmaltose*, *-saccharose* und *-lactose*, mit den Schmelzpunkten 109 bis 115°, 89° (?) und 116 bis 118° (?); *Hexabenzoylmannit*, Schmelzpunkt 149°; und *Dibenzoylglucogen*, Schmelzpunkt 195°. (In den auf Saccharose und Lactose bezüglichen Angaben stimmen die benutzten Quellen nicht überein.)

C. Scheibler [8]) veröffentlichte eine Berichtigung zu einer älteren Arbeit von Ihm über die *Löslichkeit des Zuckers in*

---

unter „Analytische Chemie" besprochen. — [1]) Chem. Soc. J. 59, 323 bis 326. — [2]) JB. f. 1889, 2046. — [3]) J. pr. Chem. [2] 43, 545 bis 563. — [4]) S. 2186. — [5]) Ber. (Ausz.) 1891, 971 [nach J. russ. phys.-chem. Ges. 23 (1891), I, 375 bis 382]; vgl. auch diesen JB., S. 1371. — [6]) JB. f. 1886, 1426; vgl. auch Skraup, JB. f. 1889, 1356, 2044; Kueny, JB. f. 1890, 2133. — [7]) Skraup (l. c.) giebt für Pentabenzoylgalactose 165° an. — [8]) Ber. 1891, 434 bis 435.

Alkohol-Wasser-Mischungen [1]). Ein Versehen bei der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse hatte damals zu irrigen Schlufsfolgerungen geführt. Thatsächlich nämlich lösen nicht nur die alkoholreicheren, wie es dort hiefs, sondern auch die alkoholärmeren Flüssigkeiten weniger Zucker, als das in ihnen enthaltene Wasser allein aufnehmen würde.

Maquenne [2]) untersuchte die *Trehalose* [3]). Er gewann dieselbe (135 g) aus Trehala (650 g) durch Ausziehen mit Alkohol. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{12}H_{26}O_{13}$ (= $C_{12}H_{22}O_{11} . 2 H_2O$), mit welcher auch die Gefrierpunktserniedrigung übereinstimmte. Die Hydrolyse war erst nach 2stündigem Erhitzen mit 5procentiger Schwefelsäure auf 110° vollständig; die Reactionsflüssigkeit gab mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Natriumacetat Phenylglycosazon, und zwar in derselben Menge, wie ein gleiches Volumen ebenso stark reducirender Glycoselösung [4]); es war demnach ausschliefslich *Glycose* entstanden [5]). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink lieferte die Trehalose krystallinische *Octoacetyltrehalose*, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, die bei 97 bis 98° schmolz und, mit Barythydrat gekocht, Trehalose regenerirte.

C. Scheibler und H. Mittelmeier [6]) haben, wie vorgreifend schon im Jahresbericht für 1890 [7]) bemerkt wurde, das von Ihnen [8]) aus dem unvergährbaren Antheil käuflichen Stärkezuckers gewonnene *Osazon einer der Maltose isomeren Zuckerart* als identisch mit dem *Isomaltosazon* von E. Fischer [9]) erkannt. Das dem Osazon zu Grunde liegende Kohlenhydrat war durch wiederholte Fällung des sogenannten *Gallisins* [10]) mit Alkohol möglichst gereinigt worden. Es stellte eine weifse, unter Alkohol allmählich fest werdende Masse vor, die sehr hygroskopisch war, neutral reagirte und auf alkalische Kupferlösung reducirend wirkte; beim Erwärmen schäumte es auf, unter Abgabe von

---

[1]) JB. f. 1872, 782. — [2]) Compt. rend. 112, 947 bis 950. — [3]) JB. f. 1889, 2110; f. 1890, 2187. — [4]) Vgl. Maquenne, diesen JB.: Analytische Chemie. — [5]) Vgl. Mitscherlich, JB. f. 1857, 502 (Mycose); auch Berthelot, JB. f. 1858, 487. — [6]) Ber. 1891, 301 bis 305. — [7]) S. 2143. — [8]) JB. f. 1890, 2151. — [9]) Daselbst, S. 2141. — [10]) JB. f. 1884, 1406.

Alkohol, der trotz längeren Stehens über Schwefelsäure im Vacuum zurückgehalten war. Auch das Gallisin von Schmitt, Cobenzl und Rosenheck[1]) war offenbar noch alkoholhaltig gewesen. Das nach einstündigem Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin aus der erkaltenden Lösung sich abscheidende *Osazon*, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, bildete gelbe, mikroskopische, kugelig vereinigte Kryställchen, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser — in welchem sie sich etwas leichter lösten, als die sonst bekannten Osazone derselben Zusammensetzung — gegen 145° sinterten und zwischen 152 und 153° schmolzen. In Aether und Aceton löste es sich wenig, reichlicher in heifsem Alkohol. — Die Isomaltose trat bei der Verzuckerung der Stärke durch Säuren in deutlicherer Menge erst nach vollendeter Glycosebildung auf. Die Folgerung, dafs sie durch *Condensation von Glycose* entstehe, wurde durch den directen Versuch bestätigt: aus 50 g reinen Traubenzuckers, die mit 500 ccm $2^1/_2$ procentiger Schwefelsäure 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt waren, wurden etwa 0,2 g Isomaltosazon gewonnen. Auch durch Calciumchlorid wurde Glycose in concentrirter Lösung condensirt.

J. W. Gunning[2]) beschrieb ein Verfahren zur *Darstellung von Raffinose aus Melasse*[3]). Letztere wird danach zuerst einer Vorbehandlung mit Alaunlösung und Methylalkohol, sowie Bleiessig unterworfen, die filtrirte Lösung mit Barytwasser neutralisirt und nach nochmaliger Filtration zum Syrup eingedampft. Dieser wird mit heifs gesättigtem Barytwasser gekocht, in solchem Verhältnifs, dafs auf 1 Thl. Zucker 1 Thl. Barythydrat kommt, die Flüssigkeit vom entstandenen Niederschlag heifs abgeprefst, concentrirt und nochmals mit Barytwasser versetzt, dessen Menge so zu bemessen ist, dafs für 1 Mol. Raffinose 2 Mol. Baryt vorhanden sind. Auf Zusatz von überschüssigem Methylalkohol scheidet sich körniges *Barytraffinosat*[4]) ab, welches mit Kohlensäure zerlegt wird.

---

[1]) JB. f. 1884, 1406. — [2]) Chem. Centr. 1891, II, 798 (Ausz. aus Bull. de l'associat. belge des chimistes 1891, 326; durch Zeitschr. f. Zucker-Ind. in Böhmen 15, 626). — [3]) Vgl. JB. f. 1890, 2145. — [4]) Vgl. Beythien und Tollens, JB. f. 1889, 2056.

A. v. Planta und E. Schulze [1]) führten die Untersuchung der *Stachyose* [2]) weiter. Nach vollständiger Inversion derselben durch mehrstündige Einwirkung von sehr verdünnter Schwefelsäure bei 100° war das Drehungsvermögen auf + 43° herabgegangen. Der von auskrystallisirter *Galactose* [2]) getrennte Syrup ergab bei der Behandlung mit Salpetersäure (1,15), neben etwas Schleimsäure, Zuckersäure, die in Form ihres sauren Kaliumsalzes abgeschieden wurde; beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin lieferte er ferner bei 203° schmelzendes Phenylglycosazon. Er enthielt demnach *Glycose*. Daneben entsteht aber aus der Stachyose auch noch *Fructose*. Zum Nachweis dieser leichter zersetzlichen Zuckerart wurde, in Anlehnung an das von Haedicke und Tollens [3]) bei der Raffinose befolgte Verfahren, die durch nur einstündiges Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf 80° erhaltene Lösung des Inversionsproductes nach Neutralisation mit Baryumcarbonat eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Aether versetzt, vom Ausgeschiedenen abgegossen und eingedampft. Der Rückstand, in Wasser gelöst, drehte stark nach links; er gab die Fruchtzuckerreaction [4]) mit Resorcin und Salzsäure nebst einem bei 205° schmelzenden Osazon. Mannose, sowie Pentosen wurden unter den Spaltungsproducten der Stachyose nicht aufgefunden. Diese liefert also, wie die Raffinose, ein Gemenge von Galactose, Trauben- und Fruchtzucker, und zwar nehmen die Obigen an, dafs ihr Molekül auf drei Galactosereste zwei Glycosegruppen und eine Fructosegruppe oder umgekehrt eine Glycosegruppe und zwei Fructosegruppen einschliefse, entsprechend einer Formel mit C_{36}. (Eine solche mit C_{24} wird nicht weiter berücksichtigt.)

C. Tanret [5]) beschrieb unter dem Namen *Lävosin* ein *inulinartiges Kohlenhydrat aus Cerealien*, das Er auf folgende Weise darstellte: Das gemahlene Getreide wurde mit 50procentigem

[1]) Ber. 1891, 2705 bis 2709. — [2]) JB. f. 1890, 2147 f. — [3]) JB. f. 1887, 2261. — [4]) Seliwanoff, siehe JB. f. 1889, 2521, Note [5]). — [5]) Compt. rend. 112, 293 bis 295; Bull. soc. chim. [3] 5, 724 bis 731.

Alkohol ausgezogen, die Lösung mit dem doppelten Volumen 94procentigen Alkohols vermischt, von abgeschiedener gummiartiger Substanz decantirt, zur Verjagung des Alkohols eingekocht und dann mit Barytwasser versetzt, so lange, bis nur noch ein sogleich sich wieder auflösender Niederschlag entstand; nun wurde filtrirt und sodann heifses, concentrirtes Barytwasser in grofsem Ueberschufs hinzugefügt, die dadurch gefällte Baryumverbindung nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Barytwasser ausgewaschen, mit Kohlensäure zersetzt, die filtrirte Lösung mit Thierkohle behandelt und eingedampft. Der Rückstand wurde zur Befreiung von etwas Baryt mit möglichst wenig 60procentigem Alkohol wieder aufgenommen, die gerade nothwendige Menge verdünnter Schwefelsäure zugegeben und aus dem Filtrat durch einen Ueberschufs 95procentigen Alkohols das Kohlenhydrat zur Ausscheidung gebracht. Schliefslich mufste es nochmals in wenig Wasser gelöst, filtrirt, und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet werden. Derart wurde das *Lävosin* aus Weizen, Roggen und Gerste von verschiedenem Reifezustande in einer Menge von 1 bis 7 Prom. gewonnen. In Hafer und Mais dagegen fand es sich nicht vor. Es bildete eine weifse, amorphe, fast geschmacklose Masse, deren Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 110° oder über Schwefelsäure dem Ausdruck $C_6H_{10}O_5$ entsprach; die *Molekularformel* ergab sich aus der Gefrierpunktserniedrigung zu $C_{24}H_{40}O_{20}$. An der Luft zog die getrocknete Substanz die der Formel $C_{24}H_{40}O_{20} . 4 H_2O$ entsprechende Menge Wasser an. Das Lävosin schmolz bei 145 bis 160°, besafs das spec. Gewicht 1,62 und zeigte in 5procentiger Lösung $[\alpha]_D = -36°$. Mit Jod gab es keine Färbung. Es reducirte die Fehling'sche Lösung nicht, war gährungsunfähig und wurde durch Diastase nicht angegriffen. Unter dem hydrolytischen Einflufs verdünnter Säuren stieg die Drehung auf —76°; aus dem Umwandlungsproduct konnten durch Fällung mit Kalk gegen 75 Proc. *Lävulose*, $[\alpha]_D = -89°$ zeigend, und eine andere krystallisirbare *Glycose*, mit $[\alpha]_D = +5°$, abgeschieden werden. Das Lävosin gab ein *Triacetat*, $[C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3]_4$, welches bei 80° schmolz, nach links drehte und beim längeren Erhitzen mit Barytwasser das ursprüngliche Kohlen-

hydrat regenerirte; ferner ein *Tetracetat*, $C_6H_6O_6(C_2H_3O)_4$, welches gelb gefärbt war, bei Handwärme erweichte und nach rechts drehte; sowie ein ebenfalls rechtsdrehendes *Nitrat*, dessen Zusammensetzung einem Gemisch von $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ und $C_6H_8O_5(NO_2)_2$, mit vorwiegendem Trinitrat, entsprach. Es lieferte ferner folgende *salzartige Verbindungen*: $C_{24}H_{39}NaO_{20}$; $C_{24}H_{39}KO_{20}$; $C_{24}H_{36}Ba_2O_{20}$, welche letztere zur Abscheidung des Lävosins diente und durch Wasser zu $C_{24}H_{38}BaO_{20}$ zersetzt wurde; $C_{24}H_{36}Ca_2O_{20}$ und $C_{24}H_{38}CaO_{20}$; $C_{24}H_{36}Pb_2O_{20}$ und $C_{24}H_{34}Pb_3O_{20}$ (sämmtlich bei 110° getrocknet). Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde Oxalsäure erhalten, jedoch keine Schleimsäure. — Zum Vergleich mit dem Lävosin stellte Tanret noch das *Triticin*[1]) und das *Sinistrin (Scillin)*[2]) dar; Er fand für ersteres $[\alpha]_D = -47°$, für letzteres $[\alpha]_D = -40,7°$.

Th. Bokorny[3]) stellte neue Versuche über *Stärkebildung aus Formaldehyd* an[4]). Als Quelle für letzteren verwendete Er dabei *formaldehydschwefligsaures Natrium*, und zwar zusammen mit Dikalium- oder Dinatriumphosphat, welches das bei der Spaltung des ersteren entstehende Mononatriumsulfit neutralisiren sollte. Als Versuchspflanze diente hauptsächlich *Spirogyra majuscula*. In Nährlösungen, welchen je 1 Prom. der beiden Salze zugesetzt war, entwickelte diese Alge bei Ausschlufs von Kohlensäure im Lichte eine reichliche Menge von Stärke. Bei Lichtabschlufs fand dagegen ein sichtbarer Ansatz von solcher nicht statt. In einer von Kaliumsalzen ganz freien Nährlösung, in welcher die Spirogyra die Fähigkeit verlor, aus Kohlensäure Stärke zu erzeugen, bildete sie letztere dennoch wieder, sobald formaldehydschwefligsaures Natrium hinzugefügt war.

J. Tóth[5]) untersuchte die *Constitution der Jodstärke*. Er fand, dafs die auf gewöhnlichem Wege gelöste (verkleisterte) Stärke aus Jodjodkaliumlösung wechselnde Mengen Jod absorbire,

---

[1]) Siehe JB. f. 1889, 2065. — [2]) Schmiedeberg, JB. f. 1879, 848; v. Reidemeister, JB. f. 1880, 1059; Riche und Rémont, J. pharm. chim. [5] 2 (1880), 291. — [3]) Ber. Deutsch. Botan. Ges. 9, 103 bis 106. — [4]) JB. f. 1889, 2084; vgl. auch JB. f. 1890, 2177. — [5]) Chemikerzeit. 15, 1523; 1583 bis 1584.

und zwar um so mehr, je vollkommener die Auflösung war. Als aber die Stärke mit 10 Thln. Glycerin digerirt wurde, nahm die so erhaltene Lösung [1]), mit Wasser verdünnt, einerlei ob Weizen-, Reis- oder Kartoffelstärke verwendet war, immer 22,6 bis 22,8 Proc. ihres Amylumgehaltes an Jod auf, wonach, in Uebereinstimmung mit Seyfert [2]), in der Jodstärke 18,5 Proc. Jod enthalten sind. Der Jodkaliumgehalt der mit Stärke behandelten Jodjodkaliumlösung blieb ganz unverändert; hieraus ist zu folgern, dafs, entgegen der schon von Stokes [3]) und Seyfert [2]) bestrittenen Angabe von Mylius [4]), weder Jodwasserstoff noch Jodkalium zum Bestande der Jodstärke gehören. — Eine quantitative Bestimmung der Stärke auf Grund ihrer Jodabsorption [2]) ist nach Tóth praktisch nicht möglich.

R. W. Bauer [5]) berichtete über eine durch Hydrolyse *aus Pflaumenpectin sich bildende Zuckerart.* Diese wollte zwar trotz jahrelangen Stehens nicht krystallisiren, gab aber eine gelbe Phenylhydrazinverbindung, welche bei 156° schmolz, in wässeriger sowohl als auch alkoholischer Lösung inactiv war und deshalb als *Phenylarabosazon* [6]) angesprochen wird [7]).

Derselbe [8]) erhielt aus *Quittenschleim* durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure einen Zuckersyrup, welcher nach seinem Drehungsvermögen, sowie dem Schmelzpunkte des daraus abgeschiedenen Phenylosazons im Wesentlichen aus *Dextrose* bestand [9]).

W. Hoffmeister [10]) behandelte in einem weiteren Aufsatze über die *Cellulose und ihre Formen* [11]) hauptsächlich das „*Cellulosegummi*“. Als solches bezeichnet Er, nach dem Vorschlage von Tollens, ein aus der Cellulose durch Einwirkung von Säuren

[1]) Vgl. Zulkowski, JB. f. 1888, 2322. — [2]) Daselbst, S. 2578. — [3]) Ebendaselbst, sowie JB. f. 1887, 2264. — [4]) JB. f. 1887, 2263. — [5]) J. pr. Chem. [2] 43, 112. — [6]) Wheeler und Tollens, JB. f. 1889, 2053; Allen und Tollens, JB. f. 1890, 2137; vgl. auch Fischer, in einer Anmerkung zur ersten der S. 2167 ff. besprochenen Abhandlungen. — [7]) Zucker aus Pflaumengummi: JB. f. 1888, 2325. — [8]) Landw. Vers.-Stat. 39, 469 bis 470. — [9]) Gans und Tollens (JB. f. 1888, 2364) konnten dagegen aus Quittenschleim keine Zuckersäure gewinnen. (*C. L.*) — [10]) Landw. Vers.-Stat. 39, 461 bis 468. — [11]) JB. f. 1888, 2325; f. 1889, 2099.

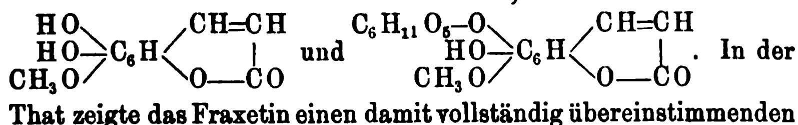
und Alkalien, namentlich in der Wärme, entstehendes Umwandlungsproduct, welches in 5procentiger Natronlauge löslich ist. Nach Versuchen von H. Wende giebt dieses bei der Hydrolyse neben Dextrose auch Pentosen. Möglicher Weise kommt es in der Ligninsubstanz schon fertig gebildet vor.

C. F. Crofs und E. J. Bevan [1]) beobachteten, dafs *Cellulose* von Chlorzink-Salzsäure (aus 1 Thl. Chlorid und 2 Thln. der concentrirten Säure) schnell und anscheinend ohne tiefergehende Umwandlung aufgelöst wird [2]).

Dieselben [3]) gewannen aus *Lignocellulose* [4]) durch Behandlung mit Chromsäure in mineralsaurer Lösung einerseits *Oxycellulose* [5]), löslich in Alkali, andererseits in Wasser lösliche, braune, gummiartige Substanzen. Die Oxycellulose enthielt, wie die früher dargestellte, 43 bis 44 Proc. Kohlenstoff; sie reducirte Fehling'sche Lösung. — Die bisher als Lignin bezeichnete Substanz nennen Crofs und Bevan, welche dieselbe als Keton auffassen, „*Lignon*“.

b) Glycoside.

W. Körner und P. Biginelli [6]) untersuchten die Constitution des *Fraxins* und *Fraxetins* [7]). Letzteres, dessen Schmelzpunkt bei 227° lag, gab bei der Analyse Zahlen, welche die zuletzt von Rochleder [7]) aufgestellte Formel $C_{10}H_8O_5$ bestätigten. Diese Zusammensetzung, im Verein mit dem, was über Eigenschaften und Vorkommen des Fraxetins und des Fraxins bekannt ist, legten die Vermuthung nahe, dafs diese Körper als Methoxylderivate des Aesculetins und Aesculins [8]) zu betrachten seien:



That zeigte das Fraxetin einen damit vollständig übereinstimmenden

1) Chem. News 63, 66. — 2) Vgl. JB. f. 1890, 2153. — 3) Chem. News 64, 63 bis 64. — 4) JB. f. 1889, 2106. — 5) JB. f. 1883, 1366, 1777; f. 1889, 2105 f. — 6) Accad. dei Lincei Rend. [4] 7b, 107 bis 109; Gazz. chim. ital. 21b, 452 bis 454. — 7) JB. f. 1863, 588 f. — 8) JB. f. 1890, 2040.

Methoxylgehalt und lieferte es andererseits beim Kochen mit Jodmethyl und methylalkoholischem Kali ein Product, das den Methoxylgehalt eines *Dimethylfraxetins*, $(CH_3O)_3C_6H\langle{}^{CH=CH}_{O-CO}$, besafs. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in gelblichen, bei 103 bis 104° schmelzenden Täfelchen, die nach Boeris die rhombische Combination (100), (010), (001), (111), (230), mit dem Axenverhältnifs 0,7045 : 1 : 0,4096, vorstellten. Bei weiterer Methylirung dieses Dimethylfraxetins bei 100° entstand eine als *Tetramethoxylzimmtsäure-Methyläther* angesprochene Verbindung, welche indessen, ebenso wie auch die durch Verseifung daraus erhaltene *Säure*, noch nicht analysirt wurde.

Y. Tahara [1]) berichtete über ein *Adonin* genanntes Glycosid aus der Wurzel der in Japan cultivirten *Adonis amurensis.* Es wurde als kaum gelblich gefärbte, gummiartige Masse erhalten, die ein weifses Pulver gab, leicht löslich in Alkohol, in Chloroform und in kaltem Wasser, schwer löslich in warmem Wasser, fast unlöslich in Aether; ohne bestimmte Schmelztemperatur, von bitterem Geschmack. Mit concentrirter Salpetersäure erzeugte es eine blaue, mit concentrirter Schwefelsäure schwarzrothe, mit Salzsäure rosenrothe Färbung. Die Zusammensetzung war durch $C_{24}H_{40}O_9$ auszudrücken. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure lieferte es neben Zucker ein ätherlösliches Harz. — Das *Adonin* zeigt, nach Y. Inoko, weit schwächere pharmakologische Wirkung als das Adonidin [2]) aus Adonis vernalis.

G. Michaud [3]) isolirte ein neues Glycosid, das Er als *Sapotin* bezeichnete, aus den Samen von *Achras sapota* [4]). Er entfettete diese zuerst mit Benzin und extrahirte sie dann mit siedendem Alkohol. Beim Erkalten des Auszuges schied sich das

---

[1]) Ber. 1891, 2579 bis 2582. Die Arbeit wurde unter Mitwirkung von M. Yamamoto ausgeführt. — [2]) Cervello, JB. f. 1882, 1170; vgl. auch JB. f. 1885, 1814. — [3]) Arch. ph. nat. [3] 26, 458 bis 461; Am. chem. J. 13, 572 bis 573. — [4]) Der Name *Sapotin* ist (nach einer Angabe von O. Hesse in Fehling-Hell's Handwörterb. d. Chem. 6, 151) bereits von Bernou, Pharm. J. Trans. [3] 13 (1882), 84, für ein in der Rinde desselben Baumes enthaltenes *Alkaloïd* verwendet.

Glycosid ab, das, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, weiſse, mikroskopisch-sphäroïdale Kryställchen bildete. Es löste sich leicht in Wasser, nicht in Aether. Auf die Schleimhäute wirkte es stark reizend. Es schmolz bei 240° und zeigte in alkoholischer Lösung $[\alpha]_g$ [1]) = —32,11°. Von concentrirter Schwefelsäure wurde es unter Rothfärbung aufgenommen. Mit basischem Bleiacetat gab es einen Niederschlag, der sich im Ueberschuſs des Fällungsmittels wieder auflöste. Die Zusammensetzung des Sapotins war $C_{29}H_{52}O_{20}$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltete es sich nach der Gleichung $C_{29}H_{52}O_{20} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{32}O_{10}$ in Zucker und *Sapotiretin*, eine in Wasser nicht, in Alkohol dagegen leicht lösliche, amorphe Substanz.

H. Kiliani [2]) gewann krystallisirtes *Digitonin* [3]) aus „wasserlöslichem Digitalin", indem Er dieses in etwa 4 Thln. 85procentigen Alkohols unter gelindem Erwärmen auflöste und die Lösung langsam abkühlen lieſs. Das sich abscheidende Digitonin, dessen Menge etwa 53 Proc. des Ausgangsmaterials betrug, wurde aus 10 bis 12 Thln. Alkohol von derselben Stärke umkrystallisirt und derart in warzenförmig vereinigten, weiſsen Nadeln gewonnen. Nach dem Trocknen bei 100° zeigte es die Zusammensetzung $C_{27}H_{46}O_{14}$ [4]), welche sich also von der aus den Zersetzungsproducten abgeleiteten nur durch Mehrgehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet. Bei 225 bis 235° erlitt es Gelbfärbung und Erweichung. Das krystallisirte Digitonin wurde von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen [4]); beim Erwärmen löste es sich bedeutend leichter, schied sich aber beim Abkühlen nicht wieder aus; die so bereitete Lösung war übrigens immer opalisirend und wurde erst durch etwas zugefügte Salz- oder Essigsäure klar. In 75procentiger Essigsäure zeigte das Glycosid, bei $p = 2{,}8$, $[\alpha]_D = -50°$. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es eine rothe, mit concentrirter Salzsäure eine zunächst ungefärbte Lösung, die erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen gelb

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1757, Note [4]). — [2]) Ber. 1891, 339 bis 347. — [3]) JB. f. 1890, 2155. — [4]) Vgl. zweitfolgendes Referat.

und roth wurde. Bei der Spaltung lieferte das krystallisirte Glycosid die früher aus dem käuflichen Digitonin erhaltenen Producte: *Dextrose*, *Galactose* und *Digitogenin*, $C_{15}H_{24}O_3$. — Das Digitogenin ergab beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor weder Methyl- noch Aethyljodid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Schwefelsäure wurde es in *Monoacetyldigitogenin*, $C_{15}H_{23}O_3(C_2H_3O)$, umgewandelt, welches aus der heifs gesättigten Lösung in Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkte 178° anschofs. Die Bildung dieses Monoacetylderivates, an Stelle eines wegen der Abspaltung zweier Zuckerarten aus dem Digitonin erwarteten Diacetylderivates, deutet die Möglichkeit an, dafs das Digitonin etwa ein Glycosid des Milchzuckers sei. — Durch Chromsäure in essigsaurer Lösung wurde das Digitogenin zu *Digitogensäure* oxydirt. Diese, löslich in Eisessig und in Aether, unlöslich in Wasser, krystallisirte aus heifsem Alkohol in farblosen, warzenförmig gruppirten Nadeln oder dünnen Prismen, welche bei 146 bis 150° Erweichung und Aufblähen zeigten. Nach dem Trocknen bei 100° entsprach deren Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{22}O_4$, mit welcher auch die durch v. Klobukow bestimmte Gefrierpunktsdepression in Eisessig übereinstimmte. Das *Magnesiumsalz* der Digitogensäure, $(C_{14}H_{21}O_4)_2Mg$, schied sich in nadeligen Wärzchen aus. In alkalischer Lösung weiter mit übermangansaurem Kalium behandelt, lieferte die genannte Säure, je nachdem weniger oder mehr Alkali zugegen war, entweder *Oxydigitogensäure* oder, neben geringeren Mengen dieser letzteren, die kohlenstoffärmere *Digitsäure*. Die *Oxydigitogensäure* war in Wasser und anderen Solventien so wenig löslich, dafs sie nur durch langsame Abscheidung aus der alkalischen Lösung, durch Essigsäure nach vorherigem Zusatz von Alkohol, in krystallinischem Zustande, und zwar in Nädelchen, gewonnen werden konnte. Bei 100° getrocknet, erweichte sie erst gegen 250°. Ihre Zusammensetzung war $C_{28}H_{42}O_9 = 2\,C_{14}H_{20}O_4 \,.\, H_2O$. Sie gab ein *Magnesiumsalz*, $(C_{14}H_{19}O_4)_2Mg$, in schwer löslichen, warzigen Nädelchen. Die *Digitsäure* war leichter löslich; sie krystallisirte in Nadeln vom Schmelzpunkte 192°. Im Vacuum getrocknet, gab sie auf $C_{10}H_{16}O_4$

stimmende Zahlen. Ihr *Baryumsalz* bildete prächtige Warzen, $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba.6H_2O$. Auch das *Kaliumsalz* krystallisirte schön, war jedoch äufserst löslich. Mehr als ein Aequivalent Kaliumhydroxyd vermochte die Digitsäure auch bei längerem Stehen der Lösung nicht zu binden, so dafs eine Lactongruppe in ihr nicht vorhanden sein kann. — Nach Boehm kommt eine Wirkung auf das Herz weder dem *Digitonin*, noch den beschriebenen „Derivaten des *Digitogenins*" zu.

J. Houdas[1]) betrachtet das vorstehend behandelte Glycosid als identisch mit dem *Digitaleïn* von Nativelle[2]) und ist der Meinung, dafs das *lösliche Digitalin* von Schmiedeberg[3]) wesentlich nur aus dieser einen Verbindung bestehe. Dieselbe resultirte aus der wässerigen, stark schäumenden Lösung beim Verdunsten nur als glasartige Masse. Wurde diese Lösung aber mit Amyl-, Aethyl- oder Methylalkohol versetzt, so schieden sich Blätter oder Nadeln ab, welche, wie Houdas fand, neben Krystallwasser auch Krystallalkohol enthielten und sich um so schwerer löslich zeigten, je gröfser das Molekulargewicht des betreffenden Alkohols war. Mit *Phenol* lieferte das Digitaleïn ebenfalls eine krystallisirbare Verbindung. Näheres über die Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht mitgetheilt. Das aus wässerigem Alkohol krystallisirte Digitaleïn entsprach nach dem Trocknen bei 110° der von Schmiedeberg[3]) für Digitonin aufgestellten Formel $C_{31}H_{52}O_{17}$[4]). Von Aether und Chloroform wurde es kaum aufgenommen. Es zeigte in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -49,25°$. Gegen 250° backte es zusammen und zersetzte sich dann bei 270 bis 280°. In Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, löste es sich mit gelblicher Farbe, die beim Erwärmen in Roth, dann Schwarz überging; mit Salzsäure gab es eine ungefärbte Lösung, die beim Erhitzen violettroth wurde. — Eine eigenthümliche Zersetzung erlitt das Digitaleïn in seiner Lösung in 0,1 procentiger Schwefelsäure: ohne dafs ein reducirender Zucker auftrat, spaltete es

---

[1]) Compt. rend. 113, 648 bis 651. — [2]) Vgl. JB. f. 1874, 876. — [3]) JB. f. 1875, 840. — [4]) „$C_{62}H_{52}O_{34}$".

sich dabei in *zwei Glycoside*, welche beide krystallisirt erhalten wurden.

H. Kiliani[1]) betont in einer weiteren Mittheilung über *Digitonin*, entgegen den vorstehend wiedergegebenen Ausführungen von Houdas, dafs Nativelle's *Digitaleïn*, wie bereits Schmiedeberg (S. 2185) richtig erkannt habe, ein Gemenge von 7 bis 8 Körpern sei. In dem aus 85procentigem Alkohol abgeschiedenen Digitonin fand Er ferner, im Widerspruch mit dem französischen Forscher, keinen Krystallalkohol, sondern nur Krystallwasser, entsprechend der Formel $C_{27}H_{46}O_{14} . 5 H_2O$. — *Krystallisirtes Digitalin* des Handels erwies sich als ganz oder doch nahezu reines Digitonin. Letzteres wurde selbst von 600 Thln. kalten Wassers noch nicht völlig aufgenommmen; mit 50 Thln. warmen Wassers gab es eine stark opalisirende Lösung; das Schäumen der wässerigen Lösung war noch bei der Verdünnung von 1 : 2000 zu beobachten. Mit 50 Thln. 50procentigen Alkohols gab das Digitonin dagegen eine nicht schäumende, klare Flüssigkeit.

O. Hesse[2]) discutirte die Ergebnisse der über die Zusammensetzung und Spaltung von *Saponin*, resp. *Senegin* etc. handelnden Arbeiten von Quevenne[3]), Overbeck[4]), Bolley[5]), Rochleder[6]), Christophsohn[7]), Schiaparelli[8]), Stütz[9]), Kobert[10]) und Funaro[11]). Er hält es für wahrscheinlich, dafs das Saponin der Caryophyllaceen mit dem der Quillajarinde, sowie dem Senegin identisch sei; dafs das Glycosid die Formel $C_{32}H_{52}O_{17}$ besitze, unter Umständen aber auch als *Hydrat*, $C_{32}H_{54}O_{18}$, auftrete. Den bei der vollständigen Spaltung des Saponins sich bildenden Körper $C_{14}H_{22}O_2 (= C_{32}H_{52}O_{17} + 3 H_2O - 3 C_6H_{12}O_6)$ bezeichnet Er als *Sapogenol*; als *Sapogenin* dagegen die Verbindung $C_{34}H_{54}O_9$, welche durch Condensation von 2 Mol. Sapogenol mit 1 Glycose-Molekül entstehen soll. Das intermediäre

[1]) Ber. 1891, 3951 bis 3954. — [2]) Ann. Chem. 261, 371 bis 378. — [3]) Berzelius' JB. 18 (f. 1837), 394. — [4]) JB. f. 1854, 635. — [5]) Daselbst, S. 636. — [6]) JB. f. 1867, 748. — [7]) JB. f. 1875, 831 f. — [8]) JB. f. 1883, 1368. — [9]) Daselbst, S. 1405. — [10]) JB. f. 1887, 2350. — [11]) JB. f. 1890, 2153.

Spaltungsproduct $C_{20}H_{32}O_7$ (= $C_{32}H_{52}O_{17} + 2H_2O - 2C_6H_{12}O_6$) nennt Er mit Overbeck *Saporetin* und betrachtet als ein Hydrat hiervon Schiaparelli's *Saponetin*, $C_{40}H_{66}O_{15}$ [1]).

N. Kruskal[2]) führte zwei ausgedehnte chemische und pharmakologische Arbeiten über *einige Saponinsubstanzen* und über *Sapotoxin von Agrostemma githago* aus. Seine Resultate weichen erheblich ab von der vorstehend wiedergegebenen Argumentation Hesse's, welche auch mit den Angaben von Atlafs und Pachorukow[3]) nicht wohl vereinbar ist. Sie weisen vielmehr, in Erweiterung älterer Ansichten Flückiger's[4]), auf die Existenz einer gröfseren Anzahl von Saponinarten hin, welche mindestens zwei homologen Reihen angehören, zum Theil aber auch, vielleicht abgesehen von verschiedenem Wassergehalt, mit einander isomer sind. Die eine jener Reihen wäre die von Flückiger angenommene: $C_nH_{2n-10}O_{18}$. In diese läfst sich allerdings von den durch Kruskal untersuchten Saponinsubstanzen nur das *Chamälirin*, $C_{36}H_{62}O_{18}$, aus der Wurzel von *Chamälirium (Veratrum) luteum*[5]) (Nordamerika), einordnen, welches sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glycose (oder Glycosen) und *Chamälirinin* spaltet. Die andere Reihe ist nach $C_nH_{2n-8}O_{10}$ aufgebaut, entsprechend der von Stütz[6]) dem Quillaja-Saponin zugeschriebenen Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$. Hierher gehörig fand Kruskal die folgenden Saponinkörper: *Senegin*, $C_{17}H_{26}O_{10}$; das *Sapotoxin*, $2C_{17}H_{26}O_{10} . H_2O$, *aus* den Früchten von *Sapindus saponaria*; die drei *Sapotoxine*, $C_{17}H_{26}O_{10} . H_2O$, *aus Quillajarinde*, *aus Radix Saponariae albae* (von *Gypsophila paniculata*) und *aus* den Samen von *Agrostemma githago*; dann die *Quillajasäure*, $C_{20}H_{32}O_{10}$. Die *Sapogenine* aus den Glycosiden mit C_{17} nimmt Kruskal nach quanti-

---

1) Vgl. dazu die folgenden Referate. — 2) Arbeiten d. pharmakol. Inst. Dorpat 6, 1 bis 88 und 89 bis 145. — 3) JB. f. 1890, 2154 f. Die Arbeiten von Atlafs, von Pachorukow und von Tufanow (ebenda) sind schon 1888 publicirt als Bd. 1 der Arbeiten d. pharmakol. Inst. Dorpat. S. 8 dort ist zu ersehen, dafs der unlösliche Spaltungskörper des Quillaja-Sapotoxins von Pachorukow nicht als Saponin, sondern, wie zu erwarten, als *Sapogenin* bezeichnet ist. — 4) JB. f. 1877, 907 f. — 5) Vgl. Greene, Am. J. Pharm. [4] 8 (1878), 250 und 465. — 6) Siehe beim vorigen Referat.

tativen Spaltungsversuchen als $2(C_5H_8O).H_2O$[1]) an; dasjenige aus Quillajasäure als $C_8H_{14}O.H_2O$.

R. Kobert[2]) begleitete diese, unter Seiner Obhut veröffentlichten Arbeiten über die *Saponingruppe* mit einem Schlufswort, in welchem Er hervorhebt, dafs einige der behandelten Glycoside in der Zusammensetzung, sowie den chemischen und physikalischen Eigenschaften sich kaum unterscheiden, sehr deutlich dagegen in ihrem pharmakologischen Verhalten. Er bespricht sodann die hygienische Bedeutung des *Sapotoxingehaltes in Agrostemma githago.* Die Samen enthalten nach der Beobachtung von Radlkofer[3]), welche Kruskal bestätigte, den Giftstoff ausschliefslich in dem das stärkereiche Sameneiweifs ringförmig umschliefsenden Keimling. Kobert empfiehlt deshalb, letzteren durch Schroten zuerst abzusondern, wenn die Samen vermahlen werden sollen[4]).

A. Jorissen und Eug. Hairs[5]) machten eine Mittheilung über *Linamarin.* So bezeichnen Sie das Glycosid, welches der Erstgenannte bei Seinen Studien über Blausäurebildung in Pflanzen[6]) in *Linum usitatissimum*, besonders dessen Keimlingen, aufgefunden und zunächst für Amygdalin gehalten hatte. Sie gewannen das neue Glycosid aus gekeimten Leinsamen in einer Ausbeute von 1,5 Proc. Es krystallisirte aus der alkoholischen Lösung in Warzen oder meist centrisch gruppirten, farblosen Nadeln, deren Abscheidung durch Zusatz von Aether befördert wurde. Dieselben schmeckten sehr bitter und lösten sich in 1 Thl. Wasser mit neutraler Reaction auf. Mit concentrirter Schwefelsäure gaben sie keine Färbung. Sie zeigten beim Erhitzen auf 120° keine Gewichtsabnahme, bei 134° schmolzen sie unzersetzt. Als Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab sich ihr Gehalt an Kohlenstoff = 47,88; Wasserstoff = 6,68; Stickstoff = 5,55, somit an Sauerstoff = 39,89 Proc. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wurde das Linamarin zerlegt in einen reducirenden, ver-

---

[1]) Vgl. Kiliani (Digitogenin), diesen JB., S. 2183, Note [3]). — [2]) Arbeiten d. pharmakol. Inst. Dorpat 6, 146 bis 148. — [3]) Briefliche Mittheilung an Kobert, 1885. — [4]) Vgl. Lehmann und Mori, JB. f. 1889, 2112. — [5]) Belg. Acad. Bull. [3] 21, 529 bis 539. — [6]) JB. f. 1883, 1390; f. 1884, 1443. (Vgl. hierüber auch Greshoff, JB. f. 1890, 2199, 2200.)

gährbaren *Zucker*, *Cyanwasserstoff* und ein *drittes*, flüchtiges *Product*, welches die Jodoformreaction gab und ketonartige Eigenschaften besafs; Benzaldehyd trat nicht auf. Ein im Leinsamenmehl enthaltenes Ferment spaltete ebenfalls Cyanwasserstoff ab, während Emulsin nicht einwirkte.

Nachtrag.

J. Remsen[1]) hat in zweiter Auflage ein kurzes Lehrbuch der *organischen Chemie*[2]) erscheinen lassen, welches nach einer längeren Einleitung (24 Seiten) die *Kohlenwasserstoffe* und ihre Verbindungen derart bespricht, dafs jene zunächst für sich, sodann die Halogenderivate, die Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen besprochen werden. Hiernach folgen Phosphor- und Arsenverbindungen, Organometallverbindungen sowie gemischte Verbindungen, zu welchen Oxy- und Amidosäuren zählen. Die Kohlenwasserstoffe selbst sind in üblicher Art, anfangend mit Methan und endigend mit Phenanthren, geordnet. Die Kohlenhydrate endlich stehen vor den Benzolderivaten, während Glycoside und Alkaloïde den Beschlufs des Werkes ausmachen.

Eiweifskörper.

P. Schützenberger[2]) hat auf Grund Seiner[3]) Untersuchungen über die Spaltung der Eiweifskörper durch Kochen derselben mit Barytwasser die *Synthese der Eiweifskörper* versucht. Er erhitzte eine Mischung von *Amidoverbindungen* der Formel $C_mH_{2m+1}NO_2$ und $C_nH_{2n-1}NO_2$ mit *Harnstoff* und Phosphorsäureanhydrid. Bei 125° beginnt der Procefs der Wasserentziehung und ist bald beendet. Nach dem Erkalten wird die Masse in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt, der mit Alkohol gewaschene Niederschlag sodann noch derart weiter gereinigt, dafs man ihn in Wasser löst, die Lösung filtrirt,

---

[1]) Tübingen 1891 (Laupp'sche Buchhandlung). — [2]) Compt. rend. 112, 198; Chem. News 63, 121. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 1795.

das Filtrat mit Barytwasser von der anhängenden Phosphorsäure befreit und den überschüssigen Baryt genau mit Schwefelsäure ausfällt. Durch Eindampfen der letzten klaren Flüssigkeit erhält man einen amorphen, in Wasser löslichen Körper, der aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt wird und in seinen Reactionen grofse Aehnlichkeit mit den *Peptonen* zeigt.

H. Arnaud[1]) bespricht die *Constitution der Eiweifskörper.* Er hält dieselben für substituirte *Polyharnstoffe*, in denen statt eines Theiles des Wasserstoffes Reste von Kohlehydraten, vielleicht auch von Fettkörpern sich befinden. Auf Grund dieser Ansicht versucht Er verschiedene physiologische und pathologische Thatsachen zu erklären.

M. Nencki[2]) bekämpft die Hypothese von Schützenberger[3]) über die *Constitution der Eiweifskörper*, wonach das Eiweifsmolekül als ein complexes Ureïd angesehen wird, in welchem die Wasserstoffatome des Harnstoffes oder des Oxamides durch die Radicale der Amidosäuren ersetzt sind. Unter den *Spaltungsproducten der Eiweifskörper* wurden nach Schützenberger's Untersuchungen Indol, Skatol, Phenyläthylamin, Diamine, Aethylenimid gefunden, die in Schützenberger's Constitutionsformel keinen Platz finden, dann aber ergaben die Untersuchungen über die aromatischen Spaltungsproducte, dafs auch hier die Verhältnisse viel complicirter sind. Das *Eiweifs* enthält jedoch nach Nencki's Untersuchungen drei aromatische Gruppen im Molekül, nämlich die *Phenylamidopropionsäure*, das *Tyrosin* und die *Skatolessigsäure*; diese aromatischen Substanzen machen etwa $^1/_{10}$ des Eiweifsmoleküles aus. Der *Leim* unterscheidet sich von den echten Eiweifsstoffen dadurch, dafs er nur *eine* aromatische Gruppe (Phenylamidopropionsäure) enthält und als Hauptspaltungsproduct Glycocoll liefert, das bis jetzt aus echten Eiweifsstoffen nicht erhalten wurde. Die genannten Spaltungsproducte sind im Eiweifsmoleküle jedenfalls in complexerer Form enthalten, ein Beispiel dafür ist *Stadelmann's Proteïnochromogen*[4]), wahrscheinlich die Muttersubstanz der Skatolessigsäure und der

[1]) Compt. rend. 112, 148. — [2]) Chem. Centr. 1891a, 589; Arch. ph. nat. [3] 26, 426. — [3]) JB. f. 1875, 808. — [4]) JB. f. 1890, 2165.

thierischen Farbstoffe. Wahrscheinlich werden aus dieser chromogenen Gruppe des Eiweifsmoleküles die Farbstoffe der Haare, der Federn und des Blutes gebildet. Um allen Thatsachen, auch den labilen Formen des Eiweifsmoleküles Rechnung zu tragen, müfste Schützenberger's Hypothese so erweitert werden, dafs von der ursprünglichen Hypothese nicht viel übrig bliebe.

E. Drechsel[1]) hat einen Aufsatz über den *Abbau der Eiweifskörper* veröffentlicht. Er bespricht zuerst die bekannten Spaltungsproducte der Eiweifskörper überhaupt, sodann speciell die Spaltungsproducte des *Caseïns*. Die beiden früher[2]) beschriebenen Basen $C_7H_{12}N_2O_2$ und $C_8H_{14}N_2O_2$ haben sich als identisch und nach der Formel $C_6H_{14}N_2O_2$ zusammengesetzt erwiesen. Diese *Base* $C_6H_{14}N_2O_2$ bildet zwei Chlorhydrate, das eine mit 1, das andere mit 2 Mol. Salzsäure. In der Mutterlauge wurde unter den Spaltungsproducten eine *zweite* Base gefunden, welche in Form des Silberdoppelsalzes $C_6H_{13}N_3O_2 . HONO_2 . AgONO_2$ isolirt werden konnte. Höchst wahrscheinlich ist in dieser Formel 1 Mol. Krystallwasser anzunehmen. Drechsel nennt diese Base *Lysatin*, oder wenn deren Formel $C_6H_{11}N_3O$ wäre, *Lysatinin*. Durch Kochen dieser Base mit Barytwasser entsteht Harnstoff.

M. Siegfried[3]) hat im Anschlusse an obige Untersuchungen von Drechsel über die *Spaltungsproducte der Eiweifskörper* das *Conglutin*, das *Glutenfibrin*, das *Hemiproteïn*, die *Oxyprotsulfonsäure* und das *Eieralbumin* mit Salzsäure zersetzt sowie in dem nach der Abscheidung der Amidosäuren zurückbleibenden Syrup *Basen* gesucht. Er fand in dem von der Zersetzung des Conglutins resultirenden Syrup ein *Glycoproteïn* und schied mittelst Platinchlorid resp. Silbernitrat die beiden *Salze* $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$ und $C_6H_{13}N_3O_2 . HNO_3 AgNO_3$ ab; diese zwei Salze wurden auch aus dem Gemische der Spaltungsproducte der anderen von Siegfried untersuchten Eiweifsstoffe erhalten. Das Platindoppelsalz enthält Aethylalkohol, die in demselben enthaltene *Base* ist nach der Formel $C_6H_{14}N_2O_2$ zusammengesetzt. Bei

1) Chem. Centr. 1891 b, 717. — 2) Vgl. JB. f. 1890, 2162. — 3) Ber. 1891, 418.

allen Spaltungen wurde auch ein amorphes Silbersalz erhalten, aus dem das Chlorhydrat $C_{11}H_{20}N_6O_6$, 2 HCl dargestellt werden konnte.

S. Gabriel und W. Aschen[1]) haben nachgewiesen, dafs die von E. und H. Salkowski[2]) unter den *Producten* der *Eiweifsfäulnifs* aufgefundene *basische Substanz* von der Formel $C_5H_{11}NO_2$ *d-Amidovaleriansäure* ist.

E. Rösing[3]) hat eine *Oxydation von Eiweifs bei Gegenwart von Schwefel* beobachtet. Wird *Blut* oder Eiereiweifslösung mit Schwefel innig vermengt, so tritt bald Schwefelwasserstoffentwickelung ein; es handelt sich dabei nicht um ein Verderben der Eiweifssubstanz, der Vorgang ist vielmehr so aufzufassen, dafs gewissen Eiweifsarten das Vermögen zukommt, sich bei Gegenwart von Wasser auf Kosten desselben zu hydroxyliren. Die Hydroxylirung wird, abgesehen von der Temperatur, beeinflufst durch die Anwesenheit von Schwefel, der dabei zum Theil in Schwefelwasserstoff übergeführt wird. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, dafs bei der Hydroxylirung von Benzaldehyd und Acetaldehyd in Gegenwart von Schwefel Schwefelwasserstoff entsteht. Nicht allen Eiweifskörpern kommt die beschriebene Eigenschaft zu.

A. Denaeyer[4]) hat die *Umwandlung der Eiweifskörper durch hohen Druck* studirt. Beim Drucke einer Atmosphäre in Gegenwart von Wasserdampf gehen die Eiweifskörper in Lösung und zeigen dann alle Reactionen des gewöhnlichen, nicht coagulirten Eiweifses. Wird der Druck erhöht, so erfolgt tiefer gehende Zersetzung, die Lösung wird vollständiger und enthält *Leucin* und *Tyrosin*; bei noch höherem Drucke wird die Flüssigkeit alkalisch, die gelösten Eiweifskörper geben Ammoniakderivate und noch reichlicher Amidosäuren. Behandelt man Eiweifs drei Stunden lang bei 10 Atmosphären Druck, so entsteht eine ausgesprochen alkalisch reagirende Flüssigkeit, die aber noch unzersetztes Eiweifs enthält; in dieser Flüssigkeit findet man Amine und Amidosäuren, eine geringe Menge einer *Albumose*, jedoch kein Pepton. Selbst beim 10stündigen Erhitzen unter 15 Atmo-

---

[1]) Ber. 1891, 1364. — [2]) JB. f. 1883, 1360. — [3]) Chem. Centr. 1891b, 946. — [4]) Daselbst 1891a, 509.

sphären Druck entsteht kein Pepton. Bei der Behandlung von Eiweifs mit verdünnter Salzsäure entsteht eine einfache Eiweifslösung; beim Kochen von ersterem mit 10procentiger Salzsäure entsteht eine Lösung, aus der Salpetersäure nichts fällt; auch beim Sättigen dieser Lösung mit Potasche oder Soda scheidet sich kein Eiweifs aus. Bei 1 atm. Druck löst sich das Eiweifs nach einstündiger Behandlung mit 5procentiger Salzsäure vollständig, die Lösung coagulirt nicht beim Kochen und wird weder durch Salpetersäure noch durch Neutralisiren gefällt; das derart modificirte Eiweifs nennt Denaeyer *α-Säureeiweifs*. Bei zweistündiger Behandlung unter 1 atm. Druck oder bei einstündiger Behandlung unter 2 atm. löst sich Hühnereiweifs in der sauren Flüssigkeit auf, die Lösung wird durch Neutralisiren gefällt; der dabei entstehende Niederschlag wird *β-Säureeiweifs* genannt. *α-* und *β*-Säureeiweifs haben Aehnlichkeit mit dem Syntonin. Bei noch höherem Drucke entstehen viel Chlorammonium und Amidosäuren.

Br. Werigo [1]) hat das *aschefreie Albumin* Harnack's [2]) untersucht und ist zu dem Resultate gelangt, dafs dasselbe nur ein Derivat des Albumins vorstellt, welches seinen Eigenschaften zufolge den Acid- resp. Alkalialbuminaten nahe gestellt werden mufs. Versuche über die Löslichkeit der Harnack'schen Substanz führten zu folgendem Schlusse: Wenn bei der Ausfällung dieser neuen Verbindung durch Neutralisation der gröfste Theil von Substanz sich im Niederschlage befinden mufs, so reifst er auch denjenigen Theil mit, welcher sich in der Lösung befinden könnte, da er noch eine gewisse Quantität von freier Säure resp. Alkali vorfindet. Der Ueberschufs von letzterem und Säure wird dabei auch mit fortgerissen, wie wenigstens aus der neutralen Reaction der zurückbleibenden Flüssigkeit zu schliefsen ist.

S. Gabriel [3]) hat einige Bemerkungen über Hofmeister's *krystallinisches Eieralbumin* [4]) veröffentlicht. Zunächst ändert Er

[1]) Biederm. Centr. 1891, 158; Pflüger's Arch. Physiol. 48, 100. — [2]) JB. f. 1890, 2160. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 456. — [4]) JB. f. 1889, 2073.

die Methode der Darstellung ab, indem Er das Eiweifs in einer mäfsigen Menge destillirten Wassers löst, dann allmählich unter Umschwenken so viel gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat zusetzt, bis eine bleibende Trübung eintritt, die auf Zugabe einiger Tropfen Wasser verschwindet. Beim Verdunsten der Flüssigkeit scheiden sich dann Kugeln ab, denen Nadeln folgen; überläfst man dann das Ganze im verschlossenen Gefäfse längere Zeit der Ruhe, so gehen die Kugeln in nadelförmige Krystalle über. Gabriel sucht den Grund für die Krystallisation des Eiweifses nicht so sehr in der Reinigung desselben, als vielmehr in der Natur des Lösungsmittels. Das krystallisirte Eiweifs dürfte ein geringeres Molekulargewicht besitzen, als das gewöhnliche. Die Analyse seiner nadelförmigen Krystalle ergab: 80,86 Proc. Eieralbumin, 15,56 Proc. schwefelsaures Ammon, 3,39 Proc. Wasser, 0,19 Proc. Asche. Der Gehalt an schwefelsaurem Ammon läfst sich aus der anhaftenden Mutterlauge erklären. Der Stickstoffgehalt des Eieralbumins, von anderen Bestandtheilen frei gedacht, würde nach der Analyse 14,96 Proc. entsprechen; es scheint demnach das Eieralbumin stickstoffärmer zu sein, als die übrigen thierischen Eiweifskörper.

A. Sobanejew und N. Alexandrow[1]) haben versucht, durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung das *Molekulargewicht des Eieralbumins* zu bestimmen. Sie verwendeten Lösungen von 14,5 bis 44,5 Proc. Eiweifsgehalt und gelangten unter Zugrundelegung der beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen zu den Zahlen 13000, 14000 und 15000. — Aus den Untersuchungen von Krüger[2]) über die Bindungsweise des Schwefels im Eiweifs ergiebt sich entsprechend das Molekulargewicht = 14200.

J. Corin und G. Ansiaux[3]) haben die Erscheinungen der *Coagulation* des *Albumins aus Rinderblutserum* studirt. Sie haben in dem vom Paraglobulin befreiten Serum das β- und γ-Albumin von Halliburton[4]) durch fractionirte Coagulation nachgewiesen, da das erstere bei 77°, das letztere bei 82° gerinnt.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 15, 635. — [2]) JB. f. 1889, 2072. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 21, 345. — [4]) JB. f. 1888, 2408.

Es gelingt, die beiden Eiweifskörper bei viel niedereren Temperaturen zu coaguliren, als Halliburton angegeben, wenn man die Flüssigkeiten sehr langsam erhitzt und, sobald die erste Opalescenz erscheint, genau bei derselben Temperatur, bei welcher diese auftritt, länger erhält. Die Opalescenz ist bedingt durch aufserordentlich feine Körnchen, welche sich allmählich zu Flocken zusammenballen. Wenn die letzteren nicht zu lange und nicht über die Temperatur des ersten Auftretens der Opalescenz erhitzt wurden, lösen sie sich in Wasser wieder auf; sie waren nur gefällt, aber nicht coagulirt.

E. Graubner[1]) hat einen *neuen Eiweifskörper aus den Schleimhäuten des Verdauungsextractes* dargestellt, den Er *Muskoalbumin* nennt; derselbe wird aus dem Extracte der Dünndarmschleimhaut durch Chloroform feinflockig gefällt, er ist in Wasser vollkommen unlöslich, doch bildet sich die Unlöslichkeit erst allmählich durch längere Berührung mit Chloroform. Die trockene Substanz ist ein weifses Pulver, das sich in kochender Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ziemlich leicht löst, die Xanthoproteïn-, Biuret- und Millon'sche Reaction giebt, mit concentrirter Salzsäure gekocht, violette Färbung, mit einigen Tropfen verdünnter alkoholischer Lösung von Benzaldehyd, Schwefelsäure und wenig schwefelsaurem Eisenoxyd beim Erwärmen Blaufärbung liefert. Die Elementaranalyse ergab: Stickstoff 17,43, Kohlenstoff 53,41, Wasserstoff 8,32, Phosphor 1,03, Schwefel 1,37, Sauerstoff 18,85 Proc.

P. Marfori[2]) theilte die Bereitungsweise einer *resorbirbaren Eisenalbuminverbindung* mit.

G. Walter[3]) hat das von Valenciennes und Fremy[4]) zuerst untersuchte *Ichthulin* aus *Karpfenrogen* nach zweierlei Verfahren dargestellt und in beiden Fällen als ein weifses, zartes hygroskopisches Pulver erhalten, welches im Mittel 53,52 Proc. Kohlenstoff, 7,71 Proc. Wasserstoff, 15,64 Proc. Stickstoff, 22,19 Proc.

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 679. — [2]) Daselbst, S. 951; Ann. chim. farm. 14, 249; Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 29, 212. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 477. — [4]) JB. f. 1854, 686.

Sauerstoff, 0,41 Proc. Schwefel, 0,43 Proc. Phosphor und 0,1 Proc. Eisen enthält. Nach dem Phosphorgehalte und den Löslichkeitsverhältnissen gehört das Ichthulin zu den Vitellinen. Durch Behandeln des Ichthulins mit künstlichem Magensafte wurde ein *Paranucleïn* erhalten und gleichzeitig ließen sich Phosphorsäure und Fettsäuren nachweisen; es muſs also durch die Pepsinwirkung aus dem Ichthulin auch ein lecithinartiger Körper abgespalten werden. Aus dem Paranucleïn wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein reducirendes *Kohlenhydrat* abgeschieden, das mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium gut ausgebildete doppelbrechende Krystallnadeln lieferte.

C. A. Pekelharing[1]) kam darauf zurück, daſs Er[2]) die Hauptmasse des bei Eiweiſsdigestion durch Magen- und Pankreassaft entstehenden Productes als *Pepton*, und die Substanz, welche auch bei niederer Temperatur z. B. von Essigsäure und Kochsalz, von Essigsäure und Ferrocyankalium nicht gefällt wird, als *unreines Pepton* bezeichnet hat. Die von Kühne[3]) Peptone genannten Stoffe dürfen nicht als reine Substanzen betrachtet werden, denn es finden sich darin Stoffe, welche die Fällung von Albumose verhindern und durch Dialyse wenigstens theilweise entfernt werden können. Anscheinend reines *Amphopepton* giebt, nachdem dessen Lösung einige Tage dialysirt ist, durch Sättigung mit Ammoniumsulfat einen Niederschlag von Albumose.

R. Neumeister[4]) entgegnete darauf, es sei bekannt, daſs *Amphopepton* durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat nicht absolut frei von einer Deuteroalbumose zu erhalten sei. Wird eine Amphopeptonlösung dialysirt und die im Dialysator vorhandene Flüssigkeit vor dem Aussalzen stark eingedampft, so wird durch Ammoniumsulfat eine *Albumose*fällung entstehen. Unter den von Pekelharing unbenannt gelassenen diffusiblen Stoffen können nur Peptone im Sinne Kühne's gemeint sein, diese vermögen aber nicht, die Aussalzung der Albumosen durch schwefelsaures

---

[1]) Internationale Beiträge für wissenschaftliche Medicin. Festschrift, R. Virchow gew., Bd. 1. — [2]) JB. f. 1880, 1043; f. 1881, 999. — [3]) JB. f. 1883, 1375. — [4]) Zeitschr. Biol. 28, 361.

Ammon zu verhindern. Auch bei der Pankreasverdauung tritt in einem gewissen Stadium die in gesättigter Ammoniumsulfatlösung etwas lösliche *Deuteroalbumose* auf.

C. A. Pekelharing[1]) beantwortete die obige Entgegnung von Neumeister in einem „*Pepton* und *Albumose*" betitelten Aufsatze, in welchem Er zunächst den kritisirten Versuch genauer beschrieb: Gut gereinigtes *Fibrin* wird mit Pepsin und 2 Prom. Salzsäure drei bis fünf Tage lang digerirt, dann wird die Flüssigkeit neutralirt, gekocht, filtrirt, ziemlich stark eingeengt, darauf mit Ammonsulfat im Ueberschusse erhitzt und nach dem Abkühlen filtrirt. Diese mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit bleibt vollkommen klar und enthält dennoch Albumose, welche in Lösung gehalten wird von Stoffen, die mittelst Dialyse entfernt werden können. Diese Stoffe wurden nicht benannt, weil man sie nicht näher kennt. Wenn man eine bestimmte Menge von der Flüssigkeit zwei bis drei Tage lang gegen strömendes Wasser dialysirt, dann den Dialysatorinhalt auf das ursprüngliche Volumen eindampft und nun mit Ammonsulfat sättigt, so trübt sie sich aufs Neue von einem Albumoseniederschlage. Dieser Versuch wurde wiederholt mit dem gleichen Ergebnisse angestellt, er unterscheidet sich von Neumeister's obigem Versuch nur dadurch, dafs bei dem letzteren das Verdauungsgemisch nicht neutralisirt und die dialysirte Flüssigkeit vor der Sättigung mit Ammonsulfat angesäuert wurde. Der Unterschied zwischen Albumosen und Peptonen beruht auf der Unlöslichkeit der ersteren in gesättigter Ammonsulfatlösung, dieser Unterschied ist aber nicht stichhaltig. Nach dem Ergebnisse Seiner Versuche glaubt Pekelharing das Recht zu haben, das *Pepton* als ein Gemenge und nicht als eine Substanz sui generis zu betrachten. — W. Kühne[2]) bemerkte zu Pekelharing's Mittheilung, dafs dessen Beobachtungen keineswegs neu seien, dafs auf die Verunreinigung des *Peptons* durch Albumosen schon lange vorher aufmerksam gemacht wurde, dafs aber Peptone dargestellt wurden, welche frei von Albumosen sind, also solche auch bei dem Versuche von Pekelharing nicht zeigen.

---

[1]) Zeitschr. Biol. 28, 567. — [2]) Daselbst, S. 571.

R. H. Chittenden und R. Goodwin[1]) haben aus dem Myosin mittelst Pankreassaft die *Myosinpeptone* dargestellt und untersucht; bei dieser Verdauung bleibt ein beträchtlicher Rückstand, der aus 57,48 Proc. Kohlenstoff, 7,67 Proc. Wasserstoff, 13,94 Proc. Stickstoff, 1,32 Proc. Schwefel und 19,59 Proc. Sauerstoff zusammengesetzt ist. Auffallend ist der grofse Kohlenstoff- und der geringe Stickstoffgehalt. Der Kohlenstoffgehalt der Myosinpeptone ist geringer, als der des Myosins und der Myosinosen, diese Peptone entstehen offenbar aus der Deuteromyosinose durch Hydratation. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Myosinpeptone in ihren Reactionen nicht wesentlich von den übrigen Peptonen.

E. Salkowski[2]) hat Versuche angestellt, um das *Peptotoxin* Brieger's[3]) zu gewinnen und ist dabei zu dem Resultate gekommen, dafs bei der Pepsinverdauung des Eiweifses eine in Wasser und Amylalkohol lösliche, nach den Angaben Brieger's isolirbare giftige Substanz *nicht* entsteht und dafs es ein Peptotoxin im Sinne Brieger's nicht giebt. Es ist höchst unwahrscheinlich, dafs sich auf anderem Wege aus den Verdauungslösungen eine toxische Substanz gewinnen lasse, man wird vielmehr zu der Annahme gedrängt, dafs die toxische Wirkung der *Albumosen* und *Peptone*, wenn gröfsere Mengen derselben ins Blut gelangen, diesen Substanzen selbst angehört und nicht einem gleichzeitig als Nebenproduct bei der Verdauung entstehenden Toxin, das dem Verdauungsgemische beigemengt ist.

V. Grandis und T. Carbone[4]) haben Versuche angestellt über die Reaction der *amyloiden Substanz*, welche bei Einwirkung von Jod und Schwefelsäure auftritt. Durch diese Versuche sollte ermittelt werden, ob etwa diese Verbindung eine Kohlenhydratgruppe enthalte, welche die Ursache jener Reaction wäre. Die Substanz wurde demnach mit Salzsäure gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt; der nach dem Verdunsten des letzteren bleibende Rückstand gab nicht die Jodoformreaction

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 950. — [2]) Daselbst 1891b, 260. — [3]) JB. f. 1883, 1359. — [4]) Ann. chim. farm. [4] 13, 364.

mit Jod und Natronlauge, ferner gelang es nicht, durch entsprechende Behandlung der salzsauren Flüssigkeit mit Phenylhydrazin, einen krystallisirten Körper zu erhalten. Eine zweite Portion von amyloider Substanz wurde mit Salzsäure zersetzt, sowie die Flüssigkeit mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt; der dabei entstandene Niederschlag gab mit α-Naphtol und Schwefelsäure keine Rothfärbung. Ein gleiches Resultat wurde ferner erhalten, als die Verbindung durch Kochen mit Natronlauge zerlegt wurde. Aus diesem Verhalten schliefsen Grandis und Carbone, dafs die *amyloide Substanz* keine Kohlenhydratgruppe enthalte.

F. Klug[1]) hat die Resultate Seiner[2]) Untersuchung über die *Verdaulichkeit des Leimes* ausführlich mitgetheilt.

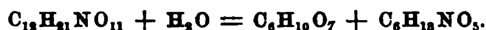
E. Fischer[3]) hat als *Spaltungsproducte des Leimes* bei dessen Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure, sowie durch Kochen mit Barytwasser die beiden *Basen* $C_6H_{14}N_2O_2$ und $C_6H_{13}N_3O_2$ oder $C_6H_{11}N_3O$ erhalten. Er bezeichnet die erstere als *Lysin.*

O. Schmiedeberg[4]) hat eine Untersuchung über die *chemische Zusammensetzung des Knorpels*[5]) durchgeführt. Als Material verwendete Er die aus reinem hyalinem Knorpel bestehende Nasenscheidewand des *Schweines.* Der mit Wasser ausgewaschene Knorpel wird mit kräftig wirkendem künstlichem Magensaft bei 38 bis 40° 24 bis 30 Stunden lang behandelt; nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine zusammenhängende Schicht am Boden des Gefäfses ab, die durch Kneten mit Wasser gereinigt wird. Die so erhaltene teigartige Substanz besteht im Wesentlichen aus einer Verbindung von *Chondroïtinschwefelsäure* mit Leimpepton, dem *Peptochondrin.* Bei unvollständiger Verdauung ist diese Säure wenigstens zum Theil mit Glutin zu *Glutinchondrin* verbunden und dieses ist der charakteristische Bestandtheil des Chondrins. Durch Auflösen des rohen Peptochondrins in 2- bis 3procentiger Salzsäure und Fällen der

---

1) Biederm. Centr. 1891, 161; Chem. Centr. 1891a, 186; Ber. (Ausz.) 1891, 784. — 2) JB. f. 1890, 2163. — 3) Chem. Centr. 1891b, 712. — 4) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 355. — 5) JB. f. 1884, 1424.

filtrirten Lösung mit Alkohol erhält man die Verbindung rein. Durch Auflösen von Peptochondrin oder Glutinchondrin in Kalilauge und Zusatz von Alkohol erhält man einen Niederschlag von chondroïtinschwefelsaurem Kalium, das durch Lösen in Lauge und Fällen mit Alkohol gereinigt wird; es wurden aufser mehreren Kaliumverbindungen auch die Kupferverbindung und Eisenverbindungen dargestellt. Nach der Analyse dieser Verbindungen ist die Formel der *Chondroïtinschwefelsäure* $C_{18}H_{27}NSO_{17}$. Aus dem chondroïtinschwefelsauren Baryum wird durch Schwefelsäure die freie Säure abgeschieden, welche durch Salzsäure in der Wärme gespalten wird in Schwefelsäure und *Chondroïtin* nach der Gleichung: $C_{18}H_{27}NSO_{17} + H_2O = H_2SO_4 + C_{18}H_{27}NO_{14}$. Das Chondroïtin ist amorph, dem arabischen Gummi ähnlich, in Wasser löslich; es ist eine einbasische Säure, deren Lösung ziemlich stark sauer reagirt. Kocht man eine solche von Chondroïtin mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so tritt Spaltung ein und es bildet sich *Chondrosin*, eine optisch active, rechtsdrehende Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{21}NO_{11}$; als zweites Spaltungsproduct tritt Essigsäure auf, die vielleicht als Acetyl-Acetessigsäure mit dem Chondrosin verbunden war. Durch Erwärmen des letzteren mit Barytwasser erfolgt neuerdings Spaltung, es entsteht *Glycuronsäure* und es treten aufserdem drei verschiedene stickstofffreie Säuren auf, von denen sich nachweisen liefs, dafs sie aus den ersten Spaltungsproducten des Chondrosins, nämlich der Glycuronsäure und dem Glycosamin entstehen. Das Chondrosin ist mithin aus den Atomgruppen der *Glycuronsäure* und des *Glycosamins* zusammengesetzt und wird demnach, wie folgt, gespalten:



$$C_{12}H_{21}NO_{11} + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_6H_{13}NO_5.$$

Nach den mitgetheilten Thatsachen sind im *Knorpel* verschiedene Verbindungen der Chondroïtinschwefelsäure mit eiweifsartigen, d. h. die Biuretreaction gebenden Substanzen enthalten; diese Verbindungen sind salzartige, nur sehr lockere. Jene Esterschwefelsäure verhält sich den leim- und eiweifsartigen Substanzen gegenüber ähnlich der Gerbsäure. Versetzt man eine Lösung von *Leim* mit einer durch Salz- oder Essigsäure an-

gesäuerten Lösung von chondroïtinschwefelsaurem Kalium, so entsteht ein teigartiger Niederschlag von *Glutinchondrin*; in analoger Weise erhält man aus *Leimpepton* das *Peptochondrin*; auch die eigentlichen Eiweifsstoffe, Eiereiweifs und Serumalbumin, werden durch die angesäuerte Lösung des chondroïtinschwefelsauren Kaliums gefällt. In Form solcher löslichen und unlöslichen Verbindungen mit Leim- und Eiweifsstoffen ist die Chondroïtinschwefelsäure im Knorpel enthalten. Versuche, *Collagen* durch wochenlanges Liegenlassen in einer Lösung von Chondroïtinschwefelsäure in Knorpel umzuwandeln, lehrten, dafs in dem natürlichen Knorpel die Chondroïtinschwefelsäure nicht mit der collagenen Grundsubstanz verbunden ist, sondern dafs ihre beschriebenen Verbindungen in diese nur eingelagert sind und deshalb leicht durch ganz verdünnte alkalische Laugen ausgezogen werden. Die Chondroïtinschwefelsäure findet sich auch im Faser- oder Netzknorpel des Ohres. In einem darauf untersuchten Enchondrom war die Säure nicht vorhanden; es ist demnach ihr Vorkommen im Knorpel in keinem Zusammenhange mit seiner morphologischen Structur. Auf die wesentlichen physikalischen Eigenschaften des Knorpels übt die Chondroïtinschwefelsäure keinen nachweisbaren Einflufs aus; der Knorpel ist vielleicht nur die Bildungsstätte und das Reservoir für diese gepaarte Säure, von welchem aus sie sich nach Bedarf weiter im Organismus verbreitet. Es entsteht die Frage, ob nicht die Synthese der gepaarten Schwefel- und Glycuronsäuren im Allgemeinen vom Knorpel besorgt wird.

Pflanzenchemie.

W. Preyer und G. Wendt[1]) haben den *Chemismus des lebenden Protoplasma* besprochen.

E. Aubert[2]) hat beobachtet, dafs *Cacteen*, einer höheren

[1]) Chem. News 64, 275, 288, 314. — [2]) Compt. rend. 112, 674.

Temperatur (35° C.) und einer Beleuchtung von mittlerer Intensität ausgesetzt, *gleichzeitig Sauerstoff und Kohlensäure ausscheiden.*

H. Jumelle[1]) hat Versuche über die *Sauerstoffentwickelung aus Pflanzen bei niederen Temperaturen* angestellt. Dieselben haben gelehrt, dafs bei Pflanzen, welche gegen intensive Kälte widerstandsfähig sind, die Zerlegung der Kohlensäure bei sehr niederen Temperaturen bestehen bleibt; *Picea excelsa*, *Juniperus communis* und *Evernia Prunastri* haben am Lichte den Kohlenstoff einer Atmosphäre assimilirt, deren Temperatur auf — 35°, selbst auf — 40° gesunken war.

C. Wehmer[2]) hat die *Zersetzung der Oxalsäure* durch *Licht-* und *Stoffwechselwirkung* experimentell studirt. Das Licht ist allein im Stande, Oxalsäure in Lösungen zum Verschwinden zu bringen; todte organische Massen bewirken im Dunkeln keine Zersetzung der Oxalsäure. Bei Culturversuchen bleibt als Ursache der Säurezerstörung bei Ausschlufs der Lichtwirkung nur der Organismus selbst, welcher in irgend einer Weise Bedingungen für die Zersetzung schafft. Die Wirkung lebender Zellen ist aber keine unbedingte und sie ist namentlich von der Concentration der Säurelösung abhängig; sobald dieselbe nur etwa 1 Proc. erreicht, erlischt die Fähigkeit der Organismen, die Säure zu zerstören; geht man mit der Concentration unter 1 Proc. herab, so vermögen die Hyphen die Säure allmählich zu zersetzen. *Oxalsaure Salze* verhalten sich anders als freie Oxalsäure, das Licht zersetzt die Lösungen der ersteren nicht und lebende Pilze zersetzen nur unter besonderen Umständen.

B. Frank und R. Otto[3]) haben Versuche angestellt, durch welche ermittelt werden sollte, wie die *Assimilation des freien Stickstoffs* vor sich geht. Grüne Blätter vieler Pflanzen sind am Abend stickstoffreicher als am nächsten Morgen. Bei dieser periodischen Stickstoffabnahme kommen weniger die Eiweifsstoffe in Betracht, als das *Asparagin*, man kann also annehmen, dafs die grünen Blätter am Abend reicher an Asparagin sind als am

---

[1]) Compt. rend. 112, 1462. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 665. — [3]) Daselbst 1891 a, 332.

nächsten Morgen und dafs, wie der Mehrgehalt an Stärke am Abend auf Kohlenstoffaufnahme aus der Luft beruht, derjenige an Asparagin auf die vom Blatte ausgeübte Stickstoffaufnahme aus der Luft zurückzuführen ist. Die Resultate der bisherigen Versuche können nicht als Beweis dienen, weil der Mehrgehalt an Asparagin auch auf einer Mehrzufuhr von Stickstoff von der Wurzel her beruhen kann. Versuche mit abgeschnittenen Blättern scheinen eine Erwerbung von Stickstoff durch das Blatt anzuzeigen. — Zur Entscheidung der Frage, ob das Rhizobium der *Leguminosen*knöllchen Stickstoff zu assimiliren vermag, wurden Versuche mit Reinculturen angestellt, welche ergaben, dafs der Symbiosepilz der Leguminosen bei vollständigem Mangel an Stickstoffverbindungen mit Hülfe des freien Stickstoffs aus der Luft sich zwar etwas, aber nur sehr langsam vermehrt. Es liegt also kein Beweis vor, dafs die Stickstoffassimilation der Leguminosen von dem Rhizobium vollzogen würde. — Es werden noch die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche zeigen, dafs die *Erbse* auch ohne Mitwirkung der Symbiosepilze kräftig Luftstickstoff zu assimiliren vermag, sobald sie auf gutem Boden in einen kräftigen Entwickelungszustand gelangt.

Versuche über die *Stickstoffassimilation* der *Leguminosen* haben F. Nobbe, E. Schmid, L. Hiltner und E. Hotter[1]) ausgeführt. Diese Versuche bezweckten: 1. neben den landwirthschaftlichen Culturpflanzen zugleich einige Gattungen schmetterlingsblüthiger Holzgewächse in die Frage einzuziehen; 2. aufser der Impfung mit Erdextracten auch eine solche mit Emulsionen *rein* und zwar a) aus Erdextracten, b) direct aus Knöllchensubstanz *gezüchteter Bacterien* vorzunehmen, wie solche bisher nicht ausgeführt worden war; 3. der bisher nur hypothetisch behandelten Frage experimentell näher zu treten, ob bei sämmtlichen Leguminosen eine und dieselbe Wurzelbacterie die anregende Wirkung ausübe, resp. Knöllchen zu erzeugen im Stande sei oder ob deren mehrere diese Fähigkeit besitzen, so dafs, wo nicht jede Leguminosengattung, doch vielleicht eine Gattungsgruppe

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 39, 327.

ihren besonderen Symbioten hat. Als Versuchspflanzen dienten: Erbse, gelbe Lupine, Bohne, Robinia pseudacacia, Gleditschia triakanthos, Cytisus Laburnum. Aus den Versuchsergebnissen ist Folgendes hervorzuheben: Der *Robinia*-Erdextract, dessen Einfluſs auf die Erbse sich am spätesten bemerkbar machte, hat auf Robinia 10 Tage früher, als Gleditschia-Erdextract gewirkt. Der Erbsen-Erdextract, der die Erbsen am frühesten zum Wachsthum anregte, vermochte die Robinia überhaupt nicht förderlich zu beeinflussen. Die geimpften Pflanzen enthielten 3,088, die gedüngten 1,312 Proc. Stickstoff, demnach hat die *Impfung* eine stärkere vegetative Wirkung ausgeübt, als eine reichliche *Düngung* mit Ammoniak, resp. Salpetersäure. Eine Papilionaceengattung wird am günstigsten beeinfluſst durch einen Extract von Erde, welche dem unmittelbaren Wurzelbereiche derselben Gattung entnommen ist. *Erbsen*-Erdextract wirkt am frühesten auf Erbse, Robinia-Erdextract am frühesten und kräftigsten auf Robinia. Die Erbsen- und Robinia-*Bacterien* zeigen in ihrer physiologischen Wirkung Unterschiede, die nur durch die Annahme, daſs dieselben, wenn nicht verschiedene Arten oder Varietäten, so doch mindestens Rassen- oder Ernährungsmodificationen repräsentiren, erklärt werden können. In den Knöllchen spielen sich unzweifelhaft jene Vorgänge ab, welche zur Stickstoffbereicherung der Pflanze führen, und da von einer Resorption der Bacteroïden der basalen Knöllchen zu dieser Zeit nicht das Geringste wahrzunehmen ist, so können die den Wurzeln vierter Ordnung aus den Knöllchen zugeführten Stoffe nur Stoffwechselproducte der Bacterien sein. Die Frage, ob die letzteren direct den freien Stickstoff der Luft oder des Wassers aufnehmen und verarbeiten oder ob ihnen das stickstoffhaltige Rohmaterial, wie es wahrscheinlicher ist, aus den Blättern zugeführt wird, wird dadurch nicht berührt. Die spontane Verbreitungsfähigkeit der Bacterien im Boden ist eine verhältniſsmäſsig beschränkte. Die sich auflösenden Bacteroïden enthalten nur noch wenig Eiweiſs und kommen für die Stickstoffbereicherung kaum erheblich in Frage.

A. B. Griffiths [1]) hat durch Culturversuche in Nährlösungen,

[1]) Chem. News 64, 147.

bei denen die Möglichkeit einer Nitrification ausgeschlossen war, nachgewiesen, dafs eine directe *Aufnahme von Ammonsalzen durch die Pflanzen* erfolgen kann.

Die Bildung und Wanderung der Kohlenhydrate in den Laubblättern hat W. Saposchnikoff[1]) studirt. Ein Vergleich der Kohlenhydratabnahme in abgeschnittenen Blättern mit der in Blättern an der Pflanze lehrt, dafs im ersten Falle die Abnahme wenigstens fünfmal geringer ist, als im zweiten. Die Geschwindigkeit der Entleerung der Blätter steigt caeteris paribus mit der Verminderung der Blätterzahl an der Pflanze; die Geschwindigkeit der Kohlenhydratwanderung ist vom Verbrauche (Wachsthum) abhängig. Die Entstärkung der Blätter geht im Frühling und Sommer sehr schnell, im Winter aber langsam vor sich; dieser Jahresperiodicität entspricht jedenfalls auch eine Tagesperiodicität. Wahrscheinlich wandern die Kohlenhydrate aus den Blättern in Form von Glycose, jedenfalls geht die *Stärke* in *Glycose* über und diese verschwindet dann aus dem Blatte. Die Geschwindigkeit der Auflösung der Stärke ist davon abhängig, ob das Lösungsproduct aus dem Blatte fortgeführt wird, der Zucker scheint die Auflösung der Stärke zu hindern. Die Bildung der Kohlenhydrate wurde bei verschiedenem Wetter quantitativ bestimmt und zwar an Blättern an der Pflanze, wobei die nöthige Correctur für die Wanderung gemacht wurde. Für die wirkliche Assimilationsgröfse pro 1 qm und eine Stunde wurden an *Helianthus annuus* folgende Zahlen erhalten:

Wolkenfrei	0,729 g	Hell, oft weifse Wolken .	0,379 g
„	0,481 „	Trübe	0,140 „
Hell, selten weifse Wolken	0,428 „	„	0,147 „
„ „ „ „	0,428 „	„	0,141 „

Die Kohlenhydratbildung ist um so gröfser, je heller der Himmel ist. Ein abgeschnittenes Blatt kann nur eine begrenzte Menge Kohlensäure assimiliren, wahrscheinlich, weil die Assimilation durch Ansammlung der Assimilate geschwächt wird. Berechnet man aus dem Gewichte der assimilirten Kohlensäure die Glycose-

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 93.

menge, die daraus entstehen sollte, so findet man immer zu wenig, man mufs also annehmen, dafs bei der Assimilation aufser Kohlenhydraten noch ein anderer Stoff, vielleicht *Eiweifs*, entsteht.

Th. Bokorny [1]) hat die *Stärkebildung aus Formaldehyd* durch *Algen* nachgewiesen. Als Versuchspflanze diente Spirogyra majuscula, welche in einer Lösung von Natriummethylsulfonat unter Zusatz geeigneter Mineralstoffe gehalten wurde. Nach einigen Tagen wurden grofse Mengen von Stärke in den so behandelten Versuchspflanzen gefunden, während die Controlpflanzen, welche ohne Sulfonat geblieben waren, keine Stärke enthielten.

P. Lesage [2]) zieht aus verschiedenen Beobachtungen den Schlufs, dafs das *Kochsalz auf die Stärkebildung* in den vegetativen chlorophyllhaltigen Organen einen Einflufs hat, in den extremen Fällen wird die Stärkebildung ganz verhindert.

T. Cuthbert Day [3]) hat den *Einflufs der Temperatur auf das Keimen der Gerste* untersucht.

W. Maxwell [4]) hat das Verhalten der *Fettkörper* und die Rolle der *Lecithine* bei der *normalen Keimung* untersucht. Versuche mit *Phaseolus vulgaris* ergaben Folgendes: Im ersten Stadium der Keimung war der Lecithingehalt doppelt so grofs, als im reifen Samen, im zweiten Stadium, als die Reservestoffe völlig verbraucht waren, betrug der Procentgehalt an Lecithinen das Dreifache des Gehaltes der Samen. Aehnlich verhalten sich Gossypium und Zea mays. Das Pflänzchen hat also in den ersten Stadien der Keimung die Fähigkeit, unorganischen Phosphor in Lecithine umzuwandeln.

E. Schulze [5]) hat nachgewiesen, dafs in Keimpflanzen auf Kosten von *Eiweifsstoffen organische Basen* sich bilden können. Ob diese Basen beim Zerfalle des Eiweifsmoleküles unmittelbar entstehen oder sich aus noch unbekannten primären Spaltungsproducten der Eiweifskörper in den Pflanzen bilden, ist nicht erwiesen, doch ist der erste Fall der wahrscheinlichere. Das in

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 120. — [2]) Compt. rend. 112, 672. — [3]) Chem. Soc. J. 59, 664. — [4]) Am. Chem. J. 13, 16. — [5]) Ber. 1891, 1098.

Keimlingen reichlich enthaltene *Arginin*[1]) unterscheidet sich vom Lysatin in der Zusammensetzung nur durch Mehrgehalt von 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Wasserstoff im Molekül.

Berthelot und G. André[2]) haben Untersuchungen über das *Vorkommen und die Rolle des Schwefels in den Pflanzen* angestellt; Sie sind zu folgenden Schlüssen gekommen: 1. Die Pflanze wird bis zur vollen Blüthe fortwährend reicher an Schwefel. 2. Der Schwefel, welcher in Form organischer Verbindungen vorhanden ist, erreicht sein Maximum während der Blüthe und nimmt dann ab. Vielleicht wird nicht der gesammte Schwefel in Form von Sulfaten aus dem Boden aufgenommen, sondern zum Theil in Form organischer Verbindungen, welche der Boden reichlich enthält. 3. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, dafs grofse Mengen von organischem Schwefel sich in den Wurzeln finden. 4. Der Schwefel der flüchtigen Verbindungen ist stets sehr gering, aber die täglich sich vollziehende Elimination kann im Laufe der Zeit doch einer beträchtlichen Menge entsprechen. 4. Die Vertheilung des Schwefels in den zwei Formen in den Samen ändert sich sehr mit der Species. 5. Das Abnehmen des organischen Schwefels nach der Blüthe dürfte auf der Ausscheidung flüchtiger Schwefelverbindungen und auf Oxydationsvorgängen beruhen.

O. Loew[3]) theilt mit, dafs die *Giftwirkung* des *destillirten Wassers*, wenn dasselbe in Metallapparaten destillirt wird, von seinem Metallgehalte, insbesondere von seinem Kupfergehalte herrührt, soweit sich das auf Pflanzen bezieht; bei Infusorien dürfte die giftige Wirkung ihren Grund in der Entziehung von Nährsalzen haben.

E. Schulze[4]) kann die Beobachtungen von B. Frank[5]), dafs *destillirtes Wasser schädlich auf Lupinenkeimlinge wirke*, nicht bestätigen. Eine solche Wirkung trat bei Anwendung von reinem destillirtem Wasser niemals auf.

---

[1]) JB. f. 1886, 1810. — [2]) Compt. rend. 112, 122; Bull. soc. chim. [3] 5, 572. — [3]) Landw. Jahrb. 20, 235. — [4]) Daselbst, S. 236. — [5]) Daselbst 17, 535.

O. Loew[1]) hat Versuche über das *Verhalten des Azoïmids zu lebenden Organismen* angestellt, indem Er Lösungen von Azoimidnatrium auf verschiedene Pflanzen und Thiere einwirken liefs, wobei intensive Giftwirkung beobachtet wurde.

E. Schulze[2]) hat Seine[3]) Studien über die *pflanzliche Zellmembran* fortgesetzt. Viele Zellmembranen enthalten Bestandtheile, welche durch heifse, verdünnte Mineralsäuren gelöst werden, wobei Traubenzucker, Galactose, Mannose und Pentaglycosen entstehen und zwar ausnahmslos mehrere von diesen Zuckern neben einander. Aus dem durch verdünnte Mineralsäuren schwer angreifbaren Theil der Zellmembran, den man als eigentliche Cellulose bezeichnen kann, entsteht bei der Hydrolyse im Wesentlichen *Traubenzucker*, bisweilen eine geringe Menge einer *Pentaglycose*, und öfter in beträchtlichen Quantitäten *Mannose*. Dieser Mannose liegt offenbar ein celluloseähnlicher Körper zu Grunde, der gegen Säuren ziemlich resistent ist. Manche Cellulosepräparate, welche durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie durch Behandeln mit dem Schulze'schen Reagens[4]) gereinigt sind, können noch eine in Xylose überführbare Substanz enthalten. Aus Lupinenschalen-*Cellulose* kann durch verdünnte Natronlauge Holzgummi extrahirt werden. Alle Cellulosepräparate hinterliefsen bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure einen Rückstand, der zum gröfsten Theile organisch war, derselbe harrt noch eingehender Untersuchung. In Bezug auf die Benennung der verschiedenen chemischen Bestandtheile der pflanzlichen Zellmembranen werden folgende Vorschläge gemacht: Die Bezeichnung *Cellulose* soll für den durch verdünnte Mineralsäuren und Alkalien, sowie durch das Schulze'sche Reagens wenig angreifbaren, in Kupferoxydammoniak löslichen Zellwandbestandtheil, welcher bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert, reservirt werden. Wenn man es aber vorzieht, den Namen Cellulose nur zur Gruppenbezeichnung zu verwenden, so wäre jener Zellwandbestandtheil *Dextroso-Cellulose* zu benennen; der celluloseähnliche Körper, welcher bei

[1]) Ber. 1891, 2947. — [2]) Daselbst, S. 2277. — [3]) JB. f. 1889, 2087. — [4]) JB. f. 1880, 1326.

der Hydrolyse Mannose liefert, wäre dagegen *Mannoso-Cellulose.* Für die durch heiſse, verdünnte Mineralsäuren unter Glycosebildung leicht in Lösung zu bringenden Zellwandbestandtheile wird die Gesammtbezeichnung *Hemicellulosen* vorgeschlagen. Bei Benennung der einzelnen Stoffe dieser Classe ist der bisherige Usus beizubehalten, und die bei der Hydrolyse in Galactose, Arabinose, Xylose übergehenden amorphen Kohlenhydrate sind als *Galactane*, *Arabane*, *Xylane* zu bezeichnen resp. zur Unterscheidung der verschiedenen Modificationen noch α, β, γ oder die Worte Meta und Para hinzuzusetzen. Die *Hemicellulosen* sind gegen verdünnte Mineralsäuren weniger widerstandsfähig als die Cellulosen, sie werden durch eine Mischung von Schwefelsäure mit verdünnter Salpetersäure schon in der Kälte vollständig zerstört und gehen beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien leicht in Lösung. — Möglicherweise sind einige der aufgezählten Substanzen in den Zellwandungen zu Verbindungen von hohem Molekulargewicht vereinigt.

A. Tschirch [1]) hat die *Bildung von Phlobaphenen* studirt. — Die *Gerbstoffe* kommen mit wenigen Ausnahmen gelöst im Zellsafte vor, oxydiren sich direct, oder, wenn sie Glycoside sind, nach erfolgter Spaltung, zu rothbraunen Phlobaphenen, von denen die Zellmembranen imbibirt und rothbraun werden. Zu den Phlobaphenen gehören *Chinaroth*, *Tormentillroth*, *Filixroth*, *Ratanhiaroth*, *Iliciumroth*, *Nelkenroth*, *Zimmtroth*, *Kinoroth*, *Catechuroth* u. a. Die Phlobaphene sind nicht auf die Rinden beschränkt. Alle, oder doch die Mehrzahl der pathologischen Gerbstoffe oxydiren sich an der Luft nicht oder nur sehr langsam, es tritt also bei ihnen Phlobaphenbildung nicht ein. Der Gerbstoff des Rhizoms von Aspidium Filix Mas geht langsam in Filixroth, der Gerbstoff der Chinarinden rasch in Chinaroth über; bei Cinchona succirubra beginnt schon nach 15 Secunden die unmittelbar nach dem Loslösen farblose Rinde sich zu röthen. Auch gegen Wärme sind die Gerbstoffe verschieden empfindlich, einige sind auch in der Hitze beständig, andere zersetzen sich rasch; sehr empfindlich

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 583.

ist der *Gerbstoff des Thees*; die nach dem Welken und Rollen in den Fermentirungskasten gebrachten Theeblätter werden in Folge der Umwandlung des Gerbstoffs in Phlobaphen tief rothbraun und das fertige Product ist braunschwarz. Werden die Blätter sofort nach dem Pflücken in heifsen Pfannen gebraten, so wird der Gerbstoff zerstört und die Blätter bräunen sich beim Rollen und Fermentiren nicht mehr, sondern bleiben dauernd grün.

W. Sonne[1]) hat die Ergebnisse fortgesetzter Untersuchungen[2]) über die *Gerbstoffe* mitgetheilt. Danach lassen sich diese letzteren in drei Classen theilen, nämlich: 1. Gerbstoffe vom Typus des *Eichenrindengerbstoffs*, beim Erhitzen der wässerigen Lösung schwer zersetzbar. 2. Gerbstoffe vom Typus des *Valoneagerbstoffs*, beim Erhitzen der wässerigen Lösung theilweise zersetzbar. 3. Gerbstoffe vom Typus des *Weidenrindengerbstoffs*, beim Erhitzen der wässerigen Lösung vollständig zersetzbar. Einer Besprechung der Methode zur Bestimmung des Gerbstoffs folgt eine tabellarische Zusammensetzung des Gerbstoffgehaltes von 40 zum Gerben dienenden Materialien.

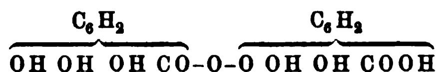
C. Böttinger[3]) hat Seine[4]) Untersuchungen über die *Eichenholzgerbsäure* fortgesetzt. Bei der in geeigneter Weise ausgeführten Reduction der *Aceteichenholzgerbsäure* entstehen folgende Producte: *Hydroquercinsäure*, $C_{15}H_{16}O_6$, *Querlacton*, $C_5H_6O_2$, eine Säure, deren Kalksalz sich wie *trioxybuttersaurer* Kalk verhält, eine Substanz unbestimmter, sehr oxydabler Natur, Spuren von Gallussäure, Essigsäure, Oxalsäure und Eichenholzgerbsäure. Bei der Reduction der *Eichenrindengerbsäure* treten deren Beziehungen zur Eichenholzgerbsäure hervor, indem die erstere dabei Producte liefert, die aus der letzteren nach demselben Verfahren gewonnen werden können, aufserdem entsteht aber noch die *Hydroquergalsäure*, $C_{14}H_{14}O_6$, und die *Lagsäure*, $C_4H_8O_3$.

G. Zölffel[5]) hat eine Untersuchung der *Gerbstoffe der Algarobilla* und *Myrobalanen* durchgeführt, deren Ergebnisse Er

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 75. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2182. — [3]) Ann. Chem. 263, 108. — [4]) JB. f. 1887, 2300. — [5]) Arch. Pharm. 229, 123.

in folgenden Sätzen zusammenfafst: 1. Der Gerbstoff der Algarobilla genannten Früchte von *Caesalpinia brevifolia* Benth. ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier Gerbstoffe. 2. Der eine der beiden, in der Algarobilla in einer Menge von etwa 8 bis 10 Proc. enthaltenen Gerbstoffe ist das Glycosid der Gallusgerbsäure; er liefert bei der Hydrolyse Gallussäure und Zucker. 3. Der zweite in weitaus gröfserer Menge in der Algarobilla enthaltene Gerbstoff ist eine zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser spaltet und welcher daher der Name *Ellaggengerbsäure* zukommt. Dieselbe Gerbsäure ist in unreiner Form bereits früher von Löwe[1]) aus den Myrobalanen und Dividivifrüchten dargestellt worden. 4. Der als Spaltungsproduct des Gallusgerbsäureglycosides auftretende Zucker ist Dextrose; er liefert mit Phenylhydrazin Glycosazon. 5. In dem Molekül der Ellaggengerbsäure sind fünf durch den Essigsäurerest vertretbare Hydroxyle vorhanden, daher kommt ihr in Berücksichtigung der Beziehungen zur Ellagsäure folgende Constitutionsformel zu:



6. Lufttrockene *Ellagsäure* verliert bei 100° 10,6 Proc. Krystallwasser, entsprechend der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. 7. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Ellagsäure entspricht der Formel $C_{14}H_6O_8$, die Säure erleidet bei höheren Temperaturen keinen weiteren Gewichtsverlust. 8. Die Ellagsäure liefert bei der Acetylirung statt des erwarteten Diacetylderivates ein *Tetraacetylderivat*, dessen Constitution ebenso wie jene der Ellagsäure weiterer Aufklärung bedarf. 9. Der Gerbstoff der *Myrobalanen* ist ebenfalls ein Gemisch von Gallusgerbsäureglycosid zum kleineren und Ellaggengerbsäure zum wesentlich gröfseren Theile. 10. In den Algarobillafrüchten sowie in den Myrobalanen sind geringe Mengen von Gallussäure präexistirend vorhanden; die ersteren enthalten aufserdem noch geringe Mengen von Oxalsäure.

[1]) JB. f. 1875, 603.

E. Schunck[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über das *Chlorophyll* fortgesetzt. Er beschreibt die Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf *Phyllocyanin* und die dabei entstehenden Producte, ferner das *Phylloxanthin*, welches bei der Einwirkung von Säuren auf Chlorophyll neben *Phyllocyanin* entsteht, und erörtert schliesslich die Veränderungen, welche das Chlorophyll bei der Einwirkung von Alkalien erleidet, wobei als Hauptproduct das *Alkachlorophyll* entsteht.

F. W. Passmore[3]) hat in der *Manna von Eucalyptus Gunii* als deren charakteristischen Zucker *Melitriose* nachgewiesen und in dem *Eucalyptus-Honig* eine geringe Menge von *Galactose* gefunden, die vielleicht von der Manna herstammt.

R. Bourquelot[4]) hat 36 Arten von *Pilzen* auf *Kohlenhydrate* untersucht; Er fand darin Glycose, Lävulose, Trehalose, Mykose, Mannit; in dem *Lactucarius volemus* fand Er einen neuen Zucker, den Er *Volemit* nennt. Dieser krystallisirt aus Alkohol ohne Krystallwasser, schmeckt sehr schwach süſs und schmilzt bei 140 bis 141°; die wässerige Lösung dreht schwach rechts. Volemit reducirt Fehling'sche Lösung nicht, vergährt mit Hefe nicht und giebt mit Phenylhydrazin kein Osazon.

C. O'Sullivan[5]) hat Seine[6]) Untersuchungen über die *Gummiarten der Arabingruppe* fortgesetzt. Er untersuchte drei Sorten von *Geddagummi*. Dieselben sind rechtsdrehend und enthalten nebst geringen Mengen einer stickstoffhaltigen, eiweiſsartigen Substanz die Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen folgender Säuren:

Monoarabinantrigalactangeddinsäure, $C_{10}H_{16}O_8$, $3\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{23}H_{32}O_{19}$,
Diarabinantrigalactangeddinsäure, $2\,C_{10}H_{16}O_8$, $3\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{23}H_{32}O_{19}$,
Triarabinantrigalactangeddinsäure, $3\,C_{10}H_{16}O_8$, $3\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{23}H_{32}O_{19}$,
Tetraarabinantrigalactangeddinsäure, $4\,C_{10}H_{16}O_8$, $3\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{23}H_{32}O_{19}$,
Triarabinantetragalactangeddinsäure, $3\,C_{10}H_{16}O_8$, $4\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{23}H_{30}O_{18}$,
Pentaarabinantetragalactangeddinsäure, $5\,C_{10}H_{16}O_8$, $4\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{23}H_{30}O_{18}$,
Heptarabinantetragalactangeddinsäure, $7\,C_{10}H_{16}O_8$, $4\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{23}H_{30}O_{18}$,
Nonoarabinantetragalactangeddinsäure, $9\,C_{10}H_{16}O_8$, $4\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{23}H_{30}O_{18}$,

---

1) Lond. R. Soc. Proc. 50, 143. — 2) JB. f. 1888, 2357. — 3) Pharm. J. Trans. [3] 21, 717, 725. — 4) Chem. Centr. 1891 b, 473. — 5) Chem. Soc. J. 59, 1029. — 6) JB. f. 1884, 1441.

Hexaarabinanpentagalactangeddinsäure, $6\,C_{10}H_{16}O_8$, $5\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{28}H_{28}O_{17}$,
Heptaarabinanpentagalactangeddinsäure, $7\,C_{10}H_{16}O_8$, $5\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{28}H_{28}O_{17}$.

Durch verdünnte Schwefelsäure werden diese Säuren gespalten in Arabinon und Säuren von geringerem Molekulargewicht; die letzteren sind folgende:

Trigalactangeddinsäure, $3\,C_{12}H_{20}O_{10}\,.\,C_{28}H_{32}O_{19}$,
Tetragalactangeddinsäure, $4\,C_{12}H_{20}O_{10}\,.\,C_{28}H_{30}O_{18}$,
Pentagalactangeddinsäure, $5\,C_{12}H_{20}O_{10}\,.\,C_{28}H_{28}O_{17}$.

Diese Säuren sind ziemlich beständig, erst nach stundenlanger Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure gelingt es, Galactan davon abzutrennen und die *Säure* $C_{23}H_{38}O_{22}$ zu isoliren.

C. J. Lintner und G. Düll[1]) haben das *Gerstengummi*, welches, durch alle Phasen der Bierbereitung hindurchgehend, sich schliefslich auch im Biere findet, invertirt und dabei als Producte *Galactose* und *Xylose* erhalten, weshalb Sie für dieses Gummi den Namen *Galactoxylan* vorschlagen.

A. Voswinkel[2]) fand in dem *Eierpilz (Cantharellus cibarius) Xylose lieferndes Gummi*. Der zerkleinerte Pilz wurde mit Natronlauge ausgezogen, die Flüssigkeit mit Alkohol gefällt und der Niederschlag mit durch Salzsäure angesäuertem Alkohol behandelt. Das Product gab die Phloroglucin- und Furfurolreaction und wurde durch verdünnte Schwefelsäure in Xylose umgewandelt. Auch in *Hydnum repandum*, *Clavaria flava* und *Botrytis*, *Psaliota campestris*, *Boletus edulis* und *granulatus* ist dasselbe Gummi vorhanden.

A. Herzfeld[3]) hat die Resultate einer Untersuchung der *Pectinsubstanzen* mitgetheilt. Er stellte das *Pectin* aus Apfelsinen dar; dasselbe gab mit Bleizucker einen Niederschlag, es erwies sich optisch inactiv und gab beim Erhitzen der wässerigen Lösung active Körper. — *Parapectinsäure* wurde aus Rübenschnitzeln dargestellt, sie lieferte 29,6 Proc. Schleimsäure und 4 Proc. Furfurol; sie ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von Arabinose und Galactose gebenden Körpern, welche

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 538. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 655; Ber. 1891, 827. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 618.

vermuthlich beide Säuren sind. *Metapectinsäure* wurde auch, und zwar nach zwei Methoden, aus Rübenschnitzeln bereitet. Das eine Präparat drehte links, das andere rechts, die Ausbeute an Schleimsäure und Furfurol war bei beiden verschieden. Das Drehungsvermögen der Metapectinsäure hängt jedenfalls davon ab, in welchem Verhältnifs die beiden Muttersubstanzen vorhanden sind. Je mehr Furfurol gebende Substanz vorhanden ist, desto stärker ist die Linksdrehung.

G. Linossier[1]) hat aus den Sporen von *Aspergillus niger* durch Extraction mit ammoniakhaltigem Wasser und Fällen der Lösung mit Salzsäure einen schwarzen Farbstoff erhalten, den Er *Aspergillin* und wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Hämatin *vegetabilisches Hämatin* nennt. Das Aspergillin ist ein schwarzes, in Wasser und neutralen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, es löst sich dagegen in alkalischen Laugen, in den Lösungen der Alkalicarbonate, des Borax und des gewöhnlichen Natriumphosphates, auch in geringer Menge in mit Essigsäure angesäuertem Alkohol. Die sauren Lösungen sind braun, in dünner Schicht grün, die alkalischen rothbraun. Die Untersuchung mit dem Spectrophotometer ergab, dafs das Aspergillin alle leuchtenden Strahlen absorbirt, allerdings ungleichmäfsig. Das Absorptionsspectrum besteht aus drei breiten Bändern, zwischen denen zwei helle Streifen liegen, der eine etwas vor *D*, der andere zwischen *D* und *E*. Bei Zutritt von Luft erhitzt, verbrennt die Verbindung und hinterläfst Eisenoxyd. Am Lichte verändert sich das Aspergillin in ammoniakalischer Lösung nicht. Durch Natriumhydrosulfit werden die Lösungen reducirt und nehmen eine goldgelbe Farbe an, bei Luftzutritt färben sie sich wieder braun. Möglicherweise besteht zwischen den Wirkungen des Hämatins und Aspergillins ebenso Aehnlichkeit, wie zwischen ihren physikalischen Eigenschaften.

T. L. Phipson[2]) machte darauf aufmerksam, dafs Er[3]) aus *Palmella cruenta* das *Palmellin* dargestellt habe; Er glaubt, dafs Linossier's *Aspergillin*[4]) mit dem Palmellin identisch sei. Darauf

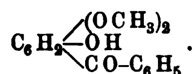
[1]) Compt. rend. 112, 489. — [2]) Daselbst, S. 666. — [3]) JB. f. 1879, 903. — [4]) Diese Seite.

erwiderte Linossier[1]), dafs die beiden Substanzen in ihren Eigenschaften so grofse Unterschiede zeigen, dafs an eine Identität derselben nicht zu denken sei.

N. Orlow[2]) gab ein Verfahren an, das *Chelidoxanthin* aus dem *Chelidonium majus* abzuscheiden.

St. von Kostanecki[3]) hat aus dem *Gentisin* durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure Methyl abgespalten und so eine Verbindung von der Formel $C_{13}H_8O_5$, das *Gentiseïn*, dargestellt; aus dem letzteren wurde eine *Triacetyl*verbindung erhalten, demnach kann die Formel des Gentiseïns $C_{13}H_5O_2(OH)_3$ und diejenige des Gentisins $C_{13}H_5(OCH_3)(OH)_3$ geschrieben werden.

G. Ciamician und P. Silber[4]) haben das von J. Jobst und O. Hesse[5]) aus der Cotorinde abgeschiedene *Hydrocotoïn* näher untersucht. Sie bestätigten zunächst die Angaben der Letzteren bezüglich Zusammensetzung und Reactionen. Die Bestimmung des Molekulargewichtes führt zu der Formel $C_{15}H_{14}O_4$; die Zersetzung mit Jodwasserstoff nach der Zeisel'schen Methode[6]) ergab, dafs im Hydrocotoïn zwei Methoxyle enthalten sind. Durch Einwirkung von Jodmethyl wurde *Methylhydrocotoïn*, $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$, erhalten. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Rohre wird das Hydrocotoïn wahrscheinlich in Benzoësäure und einen phenolartigen Körper gespalten. Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über das Hydrocotoïn kann ihm die folgende Constitutionsformel zukommen:



Im Verlaufe weiterer Untersuchungen über die *Bestandtheile* der *Paracotorinde* haben Dieselben[7]) zunächst mannigfaltige Versuche angestellt, um die Constitution des *Hydrocotoïns* aufzuklären; die meisten derselben ergaben indefs kein günstiges Resultat, nur die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf

[1]) Compt. rend. 112, 807. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1891, 820. — [3]) Chem. Centr. 1891a, 587. — [4]) Ber. 1891, 299; Accad. dei Lincei Rend. 7a, 189; Ann. chim. farm. [4] 13, 340. — [5]) JB. f. 1879, 924, 925. — [6]) JB. f. 1885, 1955. — [7]) Ber. 1891, 2977; Gazz. chim. ital. 21b, 473.

Hydrocotoïn führte zu bekannten und bestimmbaren Verbindungen; bei dieser Reaction entsteht einerseits Benzoylchlorid und Benzotrichlorid, andererseits eine Verbindung, die als Dimethylester eines dreifach gechlorten Phenols aufzufassen sein dürfte. Analog verhält sich das *Methylhydrocotoïn*. — Ein zweiter, neu aufgefundener Bestandtheil der Paracotorinde wird als *Protocotoïn* bezeichnet; diesem kommt nach der Analyse und Molekularbestimmung die Formel $C_{16}H_{14}O_6$ zu, es zeigt das Verhalten eines Phenols, enthält zwei Oxymethylgruppen und eine Hydroxylgruppe. An Derivaten wurden dargestellt: *Monoacetylprotocotoïn*, *Methylprotocotoïn*, *Dibromprotocotoïn* und *Acetylbromprotocotoïn*. Im Allgemeinen ist das Protocotoïn eine ketonartige, dem Hydrocotoïn ähnliche Verbindung. Fast alle Reagentien, welche das letztere unter Bildung von Benzoësäure spalten, zersetzen Protocotoïn unter Bildung von Protocatechusäure, man sollte daher das Hydrocotoïn *Benzocotoïn* nennen. Phosphorpentachlorid erzeugt aus Protocotoïn denselben gechlorten Körper, wie aus Hydrocotoïn. Durch Oxydation des Protocotoïns wurde *Paracumarhydrin* [1]) erhalten.

E. Schulze und A. Likiernik [2]) haben das *Lecithin der Pflanzensamen* [3]) untersucht. Sie stellten dasselbe aus Wicken- und Lupinensamen dar und erhielten ein amorphes Präparat, das in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem thierischen Lecithin übereinstimmt; es liefert beim Kochen mit Barytwasser als Zersetzungsproducte: Cholin, Glycerinphosphorsäure nebst Fettsäuren, und zwar aufser festen Fettsäuren auch Oelsäure, so dafs in dem Lecithin der Pflanzensamen, wie in dem thierischen Lecithin ein Gemenge mehrerer Lecithine vorliegt.

A. Likiernik [4]) hat aus den *Schalen* der *Samen* von *Lupinus luteus* eine krystallisirte Substanz abgeschieden, die Er *Lupeol* nennt. Das letztere krystallisirt in farblosen Nadeln, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn; in Weingeist, sowie Aceton in der Kälte schwer, in der

[1]) JB. f. 1877, 940. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 405; Ber. 1891, 71. — [3]) JB. f. 1886, 1811. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 415; Ber. 1891, 183, 2709.

Wärme leicht; wird es in Chloroform gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid nebst Schwefelsäure versetzt, so wird die Flüssigkeit röthlich, nach längerer Zeit intensiv violettroth. Es ist rechtsdrehend, seine Zusammensetzung wird nach den Resultaten der Elementaranalyse durch die Formel $C_{26}H_{42}O$ ausgedrückt. Von seinen Verbindungen wurden dargestellt: die Benzoylverbindung, die Acetylverbindung und eine Bromverbindung mit 1 Atom Brom. Das Lupeol ist demnach ein den Cholesterinen nahestehender, alkoholartiger Körper, es kann als ein Homologes der Amyrine [1]) betrachtet werden.

Derselbe [2]) fand in den Samenschalen von *Pisum sativum Phytosterin*, in den Samenschalen von *Lens esculenta* einen bei 120° schmelzenden Körper, der die Cholesterinreaction gab, von dem aber nicht entschieden ist, ob er einheitlich war; endlich in den Samenschalen von *Phaseolus vulgaris* zwei Substanzen, die als *Paraphytosterin* und *Phasol* bezeichnet werden. Das Paraphytosterin krystallisirt in grofsen Blättern, schmilzt bei 149 bis 150°, zeigt die Cholestolreaction, ist linksdrehend und nach einer der Formeln $C_{25}H_{42}O . H_2O$ oder $C_{26}H_{44}O . H_2O$ zusammengesetzt. Das *Benzoat* desselben krystallisirt in dünnen, matten Prismen, die bei 142 bis 143° schmelzen. Das Phasol krystallisirt aus Weingeist in kleinen, zu Gruppen vereinigten Tafeln ohne Krystallwasser, es schmilzt bei 189 bis 190°, zeigt schwach die Cholestolreaction, ist rechtsdrehend und nach der Formel $C_{15}H_{24}O$ zusammengesetzt. Es scheint demnach zu den cholesterinartigen Körpern zu gehören. Das untersuchte Phasol kann möglicherweise nicht ganz rein gewesen sein, und ist es denkbar, dafs die Cholestolreaction, welche es schwach zeigte, von beigemengtem Paraphytosterin herrührte.

P. Arata und C. Gelzer [3]) haben Wurzel und Früchte der in der argentinischen Republik wild wachsenden *Morrenia Brachystephana* untersucht. Sie fanden darin ein Alkaloïd, das Sie *Morrenin* nennen und einen krystallisirten Körper von der Zu-

---

1) JB. f. 1890, 2190. — 2) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 426; Ber. 1891, 187. — 3) Ber. 1891, 1849, 1851.

sammensetzung $C_{14}H_{22}O$, das *Morrenol*, welches dem *Cynanchol*[1]) ähnlich ist.

N. Nagai[2]) hat aus den *Phytolaccawurzeln* (Phytolacca Acinosa var. esculentia), welche in Japan als Volksheilmittel verwendet werden, eine giftige Substanz isolirt, welcher Er den Namen *Phytolaccatoxin* gegeben hat. Physiologische Versuche haben gelehrt, daſs dieses als Gift, ähnlich dem Pikrotoxin, Coryamyrtin und Cicutoxin, wirkt. Es ist ein kaum gelblich gefärbtes Pulver, schmilzt bei 170°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Nach der Elementaranalyse kommt ihm die Formel $C_{24}H_{30}O_8$ zu; es ist kein Glycosid.

J. Herzig[3]) hat Seine[4]) Studien über *Quercetin* und seine Derivate fortgesetzt. Die Bestimmung der Molekulargröſse nach Beckmann[5]) ergab Zahlen, welche die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ stützen, zu der die ermittelten analytischen Daten am besten passen. Das *Rhamnetin*[6]), früher als Dimethylquercetin angesehen, ist nunmehr als *Monomethylquercetin* aufzufassen, es stimmen auch die Resultate der Analysen sehr gut zu dieser Annahme.

Die von J. Schmid[7]) constatirten nahen Beziehungen zwischen dem *Fisetin* und Quercetin haben eine nähere Untersuchung des ersteren veranlaſst. Die Analysen des Fisetins führen zu der Formel $C_{15}H_{10}O_6$. Das *Acetylfisetin* enthält vier Acetoxylgruppen, während im Acetylquercetin deren fünf vorhanden sind; dies steht mit der Auffassung des Quercetins als *Oxyfisetin* im Einklange. Das *Methylfisetin*, $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$, wurde in weiſsen, glänzenden Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 151 bis 153° erhalten. Das *Aethylfisetin*, $C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_4$, krystallisirt gleichfalls in weiſsen, glänzenden Nadeln, die bei 106 bis 108° schmelzen. Die beiden Verbindungen reagiren mit Essigsäureanhydrid nicht mehr. Wird durch eine Lösung des Fisetins in Kalilauge Luft geleitet, so erfolgt Oxydation und

---

1) JB. f. 1878, 956. — 2) Ber. (Ausz.) 1891, 648. — 3) Monatsh. Chem. 12, 172, 177; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 198, 203. — 4) JB. f. 1888, 2332. — 5) Daselbst, S. 115. — 6) Daselbst, S. 2332. — 7) JB. f. 1886, 2211.

Bildung von Protocatechusäure nebst Resorcin. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Aethylfisetin entsteht *Aethylfisetol*, $C_{12}H_{16}O_4$, und *Diäthylprotocatechusäure*; analog verhält sich das Methylfisetin. Dem *Fisetol* kommt die Formel $C_8H_8O_4$ zu. Dieses ist ein Resorcinderivat und enthält drei Hydroxyle, der vierte Sauerstoff gehört einer Aldehyd- oder Ketongruppe an.

E. Schulze, E. Steiger und W. Maxwell[1]) haben die Resultate fortgesetzter Untersuchungen[2]) über die *chemische Zusammensetzung einiger Leguminosensamen* mitgetheilt; diese Untersuchungen umfassen die Samen der *gelben Lupine*, der *Wicke*, der *Erbse*, der *Ackerbohne* und der *Sojabohne*. In zwei Proben der entschälten Samen der gelben Lupine (A. und B.) wurden gefunden:

	A.	B.	
Eiweifsstoffe	44,48	52,30	Proc.
Nucleïn (und Plastin?)	0,80	0,40	"
Alkaloïde	1,46	1,46	"
Lecithin	2,11	2,16	"
Cholesterin	0,17	0,18	"
Glyceride und freie Fettsäuren	6,63	5,83	"
β-Galactan	6,57	10,20	"
Paragalactan	10,39	8,76	"
Rohfaser	5,21	5,83	"
Lösliche org. Säuren (Citronensäure etc.)	2,09	2,21	"
Asche	4,35	4,27	"
Unbestimmbare Stoffe	15,73	6,40	"

Bei der Analyse der Samenschalen ergaben sich folgende Resultate:

	Proc.		Proc.
Eiweifsstoffe	3,81	Paragalactan	17,91
Nucleïn (und Plastin)	0,88	Rohfaser	54,34
Aetherextract (Lupeol etc.)	0,79	Asche	1,73
Lösliches Kohlenhydrat	5,47	Unbestimmbares	15,07

Das Verhältnifs zwischen Samenschalen und entschälten Samen wurde 26,4 : 73,6 gefunden. Die Samen der Wicke, Erbse und Ackerbohne ergaben folgende Resultate:

	Wicke	Erbse	Ackerbohne	
Eiweifssubstanzen	25,46	21,50	22,81	Proc.
Nucleïn (und Plastin?)	2,33	1,14	1,91	"

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 39, 269. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2186.

	Wicke	Erbse	Ackerbohne	
Lecithin	1,22	1,21	0,81	Proc.
Cholesterin	0,06	0,06	0,04	„
Glyceride und freie Fettsäuren	0,91	1,87	1,26	„
Lösliche organische Säuren	0,50	0,73	0,88	„
Rohrzucker und Galactan	4,85	6,22	4,23	„
Stärkemehl	36,30	40,49	42,66	„
Rohfaser	4,89	6,03	7,15	„
Paragalactan und Unbestimmbares	21,60	17,29	15,33	„
Asche	2,90	3,46	2,92	„

Die Untersuchung der *Sojabohne* erstreckt sich nur auf einige ihrer stickstofffreien Bestandtheile; von diesen letzteren wurden gefunden: Stärkemehl, Rohrzucker, ein lösliches, Schleimsäure gebendes Kohlenhydrat, Paragalactan und Cellulose. Der Lecithingehalt der Sojabohne ist ein relativ beträchtlicher, er beträgt 1,64 Proc. — Am Schlusse wird darauf hingewiesen, dafs durch die vorliegenden Untersuchungsresultate die Kenntnifs der stickstoffhaltigen Pflanzenkörper in einigen Punkten erweitert wurde; in den Wickensamen wurde Cholin und Betaïn, in den Erbsen Cholin und eine dem Betaïn ähnliche Base nachgewiesen; die Beweise für das Vorkommen von Lecithin in diesen Samen wurden vervollständigt. Von Kohlenhydraten wurde aufser dem bisher nachgewiesenen *β-Galactan* in den Lupinen, ***Rohrzucker*** in Erbsen und Ackerbohnen gefunden.

Ueber die ***Bananen*** liegt eine Untersuchung von Niederstadt[1]) vor. Die unreifen, sowie die reifen Bananen enthalten bis 70 Proc. Wasser, der *Stärke*gehalt ersterer beträgt 12, der letzterer 20 Proc. nebst Traubenzucker und circa 4 Proc. Rohrzucker, auch fettes Oel und Eiweifsstoffe sind in ihnen enthalten. Die gedörrte und geschälte Banane enthält:

	Proc.		Proc.
Cellulose	2,07	Pectin und Gummi	2,17
Fett	2,25	Stärke	0,55
Proteïn	5,25	Asche	5,33
Freie Säure (Aepfelsäure)	0,67	Wasser	29,17
Traubenzucker, Rohrzucker	52,54	Die Asche enthält Phosphorsäure	0,54

[1]) Chem. Centr. 1891b, 488.

W. Maxwell[1]) hat das relative Verhältnifs des *Cholin-* und *Betaïn*gehaltes in den *Baumwollsamen*[2]) bestimmt; Er fand auf 17,5 Proc. Cholin 82,5 Proc. Betaïn.

Em. Bourquelot[3]) hat die *Vertheilung des Zuckers* in den verschiedenen Theilen von *Boletus edulis* untersucht. Er fand in einem Kilogramm:

	Trehalose	Glycose
Fufs	24,5	0,77 g
Hut	13,8	0,71 „
Hymenium	—	—

L. L. v. Slyke[4]) hat die *Cocosnufsmilch*[5]) von der unreifen und von der reifen Cocosnufs untersucht; von der ersteren wurden sechs Proben analysirt, sowie folgende Resultate hiermit erhalten:

	Milch der unreifen Nufs						Milch der reifen Nufs
	1	2	3	4	5	6	
Spec. Gewicht bei 15,5°:	1,0246	1,023	1,0223	1,023	1,0221	1,0215	1,044
Wasser in Procenten:	94,37	94,48	94,59	94,89	95,27	96,43	91,23
Asche in Procenten:	0,575	0,635	0,675	0,611	0,608	0,602	1,06
Glycose in Procenten:	4,58	3,83	3,45	4,06	4,36	3,56	Spur
Rohrzucker in Procenten:	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	4,42
Eiweifskörper in Procenten:	0,120	0,126	0,114	0,205	0,140	0,095	0,291
Fett in Procenten:	0,084	0,100	0,138	0,131	0,145	0,120	0,145

U. Mussi[6]) fand im *Milchsafte* von *Ficus Carica*:

	Proc.		Proc.
Cradin	6,8890	Harz	1,5300
Albumin	3,5097	Wachs	2,7872
Gummi	0,0667	Kautschuk	12,8571
Extractivstoffe	1,2285	Organ. Stoffe, unlöslich	2,4286
Glycose	1,2857	Wasser	66,1868
Aepfelsäure	0,4715	Asche	0,7592

Das *Cradin* ist ein peptonisirendes Ferment.

---

[1]) Am. Chem. J. 13, 469. — [2]) JB. f. 1885, 1850. — [3]) Compt. rend. 113, 749. — [4]) Am. Chem. J. 13, 130. — [5]) JB. f. 1872, 806. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 642.

Th. Osborne[1]) ist durch eine Untersuchung der *Eiweifskörper der Haferkörner* zu folgenden Ergebnissen gekommen: Der von Norton zuerst beobachtete, in Alkohol lösliche Körper hat nicht die ihm von Kreusler[2]) und Ritthausen zugeschriebene Zusammensetzung, sondern er enthält um 1,3 Proc. weniger Stickstoff. Werden Haferkörner mit Wasser oder mit 10procentiger Kochsalzlösung behandelt, ehe man sie mit Alkohol auszieht, so wird der in letzterem lösliche Körper wesentlich verändert, auch die zurückbleibenden Eiweifskörper verändern sich bei dieser Behandlung. Der mit 10procentiger Salzlösung ausgezogene Eiweifskörper verhält sich gegen Reagentien wie *Myosin*, doch coagulirt er erst bei höherer Temperatur, als das animalische Myosin. Aus den mit 10procentiger Salzlösung erschöpften Haferkörnern nimmt verdünnte Kalilauge einen Eiweifskörper auf, der wahrscheinlich das Albuminat oder die unlösliche Form des in Salzlösung löslichen Eiweifskörpers ist. Durch Einwirkung von Wasser auf den Hafer wird ein grofser Theil der Eiweifskörper für verdünnte Kalilauge unlöslich. Werden gemahlene Haferkörner direct mit schwacher Kalilauge ausgezogen, so löst sich fast alles Eiweifs, scheidet man die in Alkohol löslichen Eiweifskörper ab, so resultirt der von Johnston und Norton *Avenin*[3]) genannte Körper. Erwärmt man gemahlenen Hafer mit 10procentiger Kochsalzlösung auf 65°, so scheidet sich beim Abkühlen ein Eiweifskörper in Form von Sphäroïden ab, dieser ist verschieden von allen bisher beschriebenen Eiweifskörpern. Er löst sich in reinem Wasser, wird durch wenig Kochsalz gefällt, durch mehr davon wieder gelöst, durch Sättigen der Flüssigkeit mit dem Salz wieder gefällt; bei Gegenwart von wenig Kochsalz und Essigsäure löst er sich in Alkohol. Aus Lösungen in Wasser, sowie in Kochsalzlösung ist er in regulären achtflächigen Krystalloïden erhalten worden. Der wässerige Auszug des gemahlenen *Hafers* enthält sehr wenig Eiweifs, es lösen sich in Wasser: ein Globulin, eine Proteose und ein wenig Säurealbumin. In einem

[1]) Am. Chem. J. 13, 327, 385; Biederm. Centr. 1891, 461. — [2]) JB. f. 1869, 805. — [3]) JB. f. 1847/48, 844.

Auszug, der mit Salzlösung bereitet war, fand sich eine sehr geringe Menge eines Eiweifskörpers, der sich wie Albumin verhielt.

R. W. Bauer[1]) hat nachgewiesen, dafs die in den *Hagebutten* primär gebildete Zuckerart *Traubenzucker* ist.

Th. Seliwanow[2]) beschrieb ein Verfahren zur Abscheidung des *Rohzuckers aus unreifen Kartoffeln.*

W. Keim[3]) hat Studien über das *Reifen der Kirschfrucht*, über die Producte der *Gährung des Kirsch- und Johannisbeersaftes* und über den *Farbstoff von Ribes nigrum* wie *Ribes rubrum* angestellt. Im Anfang der Entwickelung der Kirsche sinkt der Wassergehalt und der Gehalt an Trockensubstanz steigt, dann beginnt plötzlich ein enormes Wachsthum der Früchte, bedeutende Gewichtsvermehrung, durch Wasserzufuhr und Zuckerproduction hervorgerufen; im letzten Stadium sinkt der Wassergehalt. Der Säuregehalt nimmt progressiv zu, im letzten Stadium langsam. Demnach ist *Zuckerbildung* auf Kosten der Säuren nicht wahrscheinlich. In den ersten Entwickelungsstadien ist *Bernsteinsäure* nachzuweisen; aus dieser Thatsache dürfte hervorgehen, dafs die im Reifezustand vorhandenen Säuren sich synthetisch aus *Oxalsäure* und Bernsteinsäure aufgebaut haben. Der Zucker nimmt anfangs nur langsam zu, zeigt aber bei der plötzlichen Volumvergröfserung der Frucht rasches Ansteigen; während der grofsen Vermehrung enthalten auch die Blätter etwas davon, und zwar Rohrzucker, der offenbar zuerst entsteht und durch die Säuren dann invertirt wird. In der Frucht wird zu der Zeit, in der noch wenig Säure vorhanden ist, Rohrzucker gefunden, mit der Zunahme des Säuregehaltes verschwindet er allmählich. In allen Stadien der Fruchtentwickelung wurde eine rege Wanderung der Stärke in den Fruchtstielen beobachtet. In Bezug auf die Aschenbestandtheile ergab sich, dafs die im Wasser löslichen Salze stetig zunahmen: Kalk und Magnesia, gebunden an Pflanzensäuren, nahmen bis zur Mitte der Entwickelung zu, während des Reifestadiums dagegen ab. — Bei der *Gährung* des *Kirsch-* und

---

1) Chemikerzeit. 1891, 883. — 2) Chem. Centr. 1891a, 55. — 3) Zeitschr anal. Chem. 1891, 401.

rothen *Johannisbeersaftes* beobachtete Keim Folgendes: Je lebhafter die Gährung von statten geht, desto mehr wird der Gehalt an den fixen *Säuren* herabgesetzt; der Gehalt an flüchtigen Säuren scheint nur von der Länge der Lufteinwirkung auf den Saft abhängig zu sein. Ueber die Bedingungen, welche den *Glycerin*gehalt bestimmen, lassen die beobachteten Resultate keine sicheren Schlüsse zu. Der nicht vergohrene Zucker erwies sich als Invertzucker ohne Rohrzucker. Der Phosphorsäuregehalt wird, sowie der Gehalt an Mineralbestandtheilen überhaupt, durch die Zunahme des Alkoholgehaltes beeinträchtigt, Hefezusatz vermehrt die Phosphorsäure, ebenso geschieht dies durch Anwesenheit der Fruchtschalen während der Gährung. Das Verhalten der Fruchtsäfte von Ribes rubrum und nigrum gegen Reagentien und vor dem Spectralapparat hat Keim tabellarisch dargestellt; darüber mufs das Original nachgesehen werden.

G. Briosi und T. Gigli[1]) haben die Resultate Ihrer[2]) Untersuchungen über die Frucht von *Lycopersicum esculentum* ausführlicher mitgetheilt. — F. A. Flückiger[3]) hat zu dem Aufsatze einige Bemerkungen hinzugefügt, aus denen hervorgeht, dafs Peru das Vaterland von *Lycopersicum* ist; überdies enthalten diese Bemerkungen mehrere geschichtliche Notizen.

R. H. Chittenden und Th. B. Osborne[4]) haben eine Studie über die *Eiweifskörper des Maiskorns* veröffentlicht. Sie isolirten zunächst die in dem letzteren enthaltenen *Globuline* und ermittelten deren drei, nämlich ein myosinartiges Globulin, ein vitellinartiges Globulin und ein solches, das sich dadurch auszeichnet, dafs es in verdünnten Salzlösungen leicht löslich ist.

F. Oelze[5]) hat Beiträge zur chemischen Kenntnifs der Familie der *Ericaceen*, speciell der *Preifselbeere (Vaccinium vitis idaea)* geliefert. Die Blätter der Preifselbeere enthalten Weinsäure, Aepfelsäure und Invertzucker; die Früchte neben Citronensäure vorwiegend Aepfelsäure, der Säuregehalt nimmt mit zunehmender Fruchtreife ab. In den Reifestadien enthalten die

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 205. — [2]) JB. f. 1890, 2196. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 206. — [4]) Am. Chem. J. 13, 453, 529. — [5]) Chem. Centr. 1891a, 681.

noch grünen Früchte Rohrzucker und Invertzucker, später nur den letzteren. Der Zuckergehalt nimmt mit zunehmender Fruchtreife zu. Das in den Blättern gefundene *Vacciniin*[1]) ist identisch mit *Arbutin*. Aus dem *Wachs* der Blätter wurde ein Alkohol vom Schmelzpunkte 55°, ferner *Ceryl-*, *Myricylalkohol*, *Cholesterin*, *Myristinsäure*, *Palmitinsäure*, *Cerotinsäure* und *Melissinsäure* abgeschieden; ein Theil der Cerotinsäure ist frei vorhanden. Bei der Darstellung des Wachses liefs sich ein aldehydartiger Körper von der Zusammensetzung C_5H_8O und Hydrochinon erhalten.

N. Laskowsky[2]) hat *Runkelrübensamen* analysirt; Er fand darin:

Wasser	10,00	Proc.	Rohfaser	4,54	Proc.
Eiweifsstoffe	20,13	„	Asche	3,74	„
Fette	17,05	„	Stickstofffreie Stoffe	44,54	„

Die Bestimmung des Fettgehaltes verschiedener Sorten dieser Samen ergab folgende Resultate:

Vilmorin	23,09	Proc.	Fett
Vilmorin blanche améliorée	22,53	„	„
Vilmorin rose	21,49	„	„
Klein Wanzleben	21,70	„	„
Vilmorin Schubin charkow	21,15	„	„
Salesnoe Kleinwanzleben	21,60	„	„
Salesnoe Kleinwanzleben ausgewählt	20,76	„	„

Die Samen der anerkannt zuckerreichsten Rübensorten enthalten das meiste Fett, die Analysen der Samen von Futterrunkeln ergaben aber auch einen hohen Fettgehalt, so dafs die Wahrscheinlichkeit, den Fettgehalt der Samen als Mafsstab des Zuckergehaltes der Rüben zu gebrauchen, sehr problematisch wird.

E. O. v. Lippmann[3]) hat folgende *organische Säuren* aus dem *Rübensafte* abgeschieden, indem Er die besonders zu Beginn der Campagne und bei Verarbeitung unreifer Rüben in den Verdampfapparaten sich abscheidenden Kalkniederschläge verarbeitete: gewöhnliche, linksdrehende *Aepfelsäure*, rechtsdrehende *Weinsäure*, *Glutarsäure*, normale *Adipinsäure*, *Glycolsäure*, *Glyoxylsäure*, *Oxalsäure*, *Citronensäure* und *Bernsteinsäure*.

---

[1]) JB. f. 1885, 1761. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 38, 317. — [3]) Ber. 1891, 3299.

D. Martelli[1]) hat die blühende Pflanze von *Sinapis alba* analysirt. Er fand in der lufttrockenen Substanz:

Wasser	14,271	Proc.
Eiweifskörper	11,137	„
Reinasche	12,148	„
Aetherextract	3,614	„
Rohfaser	18,233	„
Stickstofffreie Extractstoffe	40,602	„

Die Reinasche enthält in 100 Theilen

CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Cl
34,696	5,955	16,894	5,725	7,367	9,710	6,353	4,051	11,909

N. Passerini[2]) hat die *Stengel* und *Blätter* von *Solanum lycopersicum* untersucht. Er fand in 1000 Theilen lufttrockenen Materiales:

	Stengel	Blätter
Wasser	177,91	171,45
Organische Substanz	719,00	506,89
Stickstoff	15,62	11,91
Reinasche	81,43	265,40

100 Theile Reinasche enthalten:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3
Stengel	24,9484	11,0803	22,7989	7,8744	0,8360
Blätter	1,9501	1,3725	38,0143	9,0040	0,1424

	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Stengel	—	2,2869	4,6898	6,0468	14,4793
Blätter	0,0453	1,3619	12,7919	33,8437	1,8328

In der Asche wurden überdies Spuren von Lithium, Kupfer und Borsäure nachgewiesen.

E. Schulze[3]) hat die Samen von *Vicia sativa* und *Pisum sativum* auf *basische Stickstoffverbindungen* untersucht. Er fand in den *Wickensamen Cholin*, *Betaïn*, *Vicin* und eine geringe Menge einer anderen Base, über deren Beschaffenheit Er bis jetzt noch nicht nähere Angaben machen konnte. Aus den *Erbsensamen* wurde Cholin und eine dem Betaïn ähnliche Base abge-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 240. — [2]) Daselbst, S. 471. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 140.

schieden. Diese Basen sind höchst wahrscheinlich in den Samen präformirt enthalten, es ist nach den angestellten Untersuchungen kaum anzunehmen, dafs sie sich bei der Darstellung resp. Abscheidung erst aus complicirten Verbindungen, wie Lecithin, abgespalten haben. Der Gehalt der Wicken und Erbsen an diesen Basen ist so gering, dafs dadurch kein Hindernifs für die Verwendung jener Samen zur thierischen Ernährung gegeben ist.

W. Gintl[1]) fand in 100 Gewichtstheilen *Saazer Stadthopfen*:

Bei 100° Flüchtiges	11,13 Proc.	Alkohol-Extract	26,59 Proc.
Stiele	4,93 „	Früchte	1,52 „
Spindeln (Zapfen)	11,71 „	Lupulin	9,88 „
Blatttheile	2,55 „		

Für das nach der Chloroformmethode bestimmte Lupulin wurde gefunden an Lupulinhülsen 2,84 Proc., an Lupulininhalt 6,54 Proc. und der mechanisch isolirbare Lupulininhalt ergab 5,24 Proc.

M. Barth[2]) hat im Elsafs gezogene *Tabake* analysirt und aus den Resultaten der Analysen einige Beziehungen zwischen der Qualität des Tabaks und seiner Zusammensetzung abgeleitet.

C. J. H. Warden[3]) hat die Asche von *Achyranthes aspera* analysirt. Die bei 100° getrockneten Blätter gaben 24,334, die Stengel 8,672, die Wurzeln 8,863 Proc. Asche. Die Aschen zeigten folgende Zusammensetzung:

	Blätter	Stengel	Wurzeln
P_2O_5	3,0257	2,6939	1,8594 Proc.
SiO_2 und Sand	39,7192	12,9716	21,4219 „
SO_3	1,3200	2,6534	3,9523 „
CaO	13,8893	13,1233	12,9335 „
MgO	3,4778	3,5149	5,4419 „
K_2O	17,8454	32,0008	28,5830 „
Na_2O	—	—	0,9860 „
Fe_2O_3	2,7931	3,0352	5,6297 „
Mn	Spur	Spur	— „
KCl	5,7416	9,5221	— „
NaCl	1,1770	1,5261	3,2951 „
Al_2O_3	2,0651	—	— „
CO_2	8,8687	13,6294	11,0057 „
Kohle	0,3297	0,5525	— „

[1]) Chem. Centr. 1891b, 326. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 39, 81. — [3]) Chem. News 64, 161.

N. Passerini[1]) hat Samen, Stengel und Blätter von *Cicer arictinum L.* analysirt. Er fand in 1000 Thln. lufttrockener Substanz:

	Samen	Stengel	Blätter
Wasser	141,91	101,03	134,02
Organische Stoffe	829,83	828,77	789,51
Stickstoff	35,96	9,13	19,69
Reinasche	28,26	70,20	76,47
Kaliumoxyd	6,95	33,96	22,62
Natriumoxyd	0,36	0,32	0,66
Calciumoxyd	1,26	16,53	31,07
Magnesiumoxyd	5,62	3,07	2,55
Eisenoxyd	0,68	1,49	2,30
Manganoxyduloxyd	—	0,02	—
Phosphorsäureanhydrid	11,18	3,72	4,56
Schwefelsäureanhydrid	0,95	4,06	3,39
Kieselsäureanhydrid	0,20	4,36	8,64
Chlor	0,80	2,65	1,42

Ueberdies wurden in der Asche Spuren von Lithium und Borsäure, sowie 0,082 Proc. Kupfer gefunden.

H. Thoms[2]) hat in den Blüthen von *Chrysanthemum cincrariaefolium* folgende Substanzen gefunden: ein ätherisches Oel nebst flüchtiger Säure, einen wachsartigen Körper, eine nicht flüchtige, Kaliumpermanganat reducirende, balsamartige Säure, Chlorophyll, eine Harzsäure, Gerbsäure, Zucker und einen glycosidischen Körper. Aus dem Petroleumäther-Extract wurde ein neuer krystallisirter Körper, das *Pyrethrosin*, von der Zusammensetzung $C_{34}H_{44}O_{10}$, erhalten. Dieses letztere ist kein Glycosid, es liefert bei der Behandlung mit siedender Salzsäure eine gelbe Substanz, welche dem Phloroglucin nahe zu stehen scheint; man könnte demgemäfs das Pyrethrosin als ein Phloroglucid betrachten.

A. Grete[3]) hat *Fichtentriebe* verschiedenen Alters und aus verschiedenen Jahren analysirt. Er erhielt folgende Resultate:

H_2O	N	Asche	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	SO_3
Einjähriger Trieb, 1889:								
6,72	1,023	3,424	0,373	0,940	0,210	0,740	0,027	0,122 Proc.

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 20. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 670. — [3]) Biederm. Centr. 1891, 620.

H_2O	N	Asche	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	SO_3	
Zweijähriger Trieb, 1888:									
7,43	0,634	2,346	0,219	0,752	0,100	0,418	0,032	0,068	Proc.
Dreijähriger Trieb, 1887:									
7,61	0,420	1,735	0,147	0,632	0,085	0,260	0,043	0,046	„
Vierjähriger Trieb, 1886:									
7,70	0,353	1,760	0,110	0,635	0,086	0,200	0,062	0,030	„
Fünfjähriger Trieb, 1885:									
7,62	0,271	1,734	0,075	0,575	0,070	0,173	0,071	0,046	„

P. R. Liechti[1]) hat Studien über die *Fruchtschalen* der *Garcinia Mangostana* veröffentlicht, welche in einen chemischen und anatomischen Theil gesondert sind. Aus den Fruchtschalen wurde das *Mangostin*[2]) dargestellt; dasselbe krystallisirt in hellgelben Blättchen, schmilzt bei 173°, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und in alkalischen Laugen; die alkalische Lösung fluorescirt grünlich. Gold-, Silber- und Platinlösungen werden durch Mangostin reducirt. Die Resultate der Elementaranalyse führen zur Formel $C_{20}H_{22}O_5$. Bei der Oxydation des Mangostins mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, beim Schmelzen desselben mit Aetzkali Baldriansäure. Durch Behandlung des Mangostins mit Natriumamalgam entsteht das *Isomangostin*, ein Isomeres oder Polymeres des Mangostins; die alkoholische, mit Aetzkali alkalisch gemachte Lösung dieser Substanz fluorescirt schön grün und zeigt ein interessantes Absorptionsspectrum. Das Mangostin bildet bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein schön krystallisirendes, weißes Acetat, bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge einen carminrothen Körper. — Eine ältere Angabe, daß aus der *Gambogiasäure* durch Oxydation mit Salpetersäure Mangostin entsteht, erwies sich als unrichtig.

N. Passerini[3]) hat *Rhizom* und Blätter von *Iris germanica* analysirt. Er fand in 1000 Thln. lufttrockenen Materiales:

	Rhizom	Blätter
Wasser	142,13	106,56
Stickstoff	11,92	6,90

[1]) Arch. Pharm. 229, 426. — [2]) JB. f. 1855, 725. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 565.

	Rhizom	Blätter
Reinasche	31,25	88,17
Kaliumoxyd	10,368	32,782
Natriumoxyd	0,533	0,923
Calciumoxyd	12,871	37,686
Magnesiumoxyd	1,045	2,572
Eisenoxyd	0,870	0,429
Manganoxyduloxyd	0,006	0,025
Phosphorsäureanhydrid	2,007	6,416
Schwefelsäureanhydrid	1,240	4,761
Kieselsäureanhydrid	1,638	1,293
Chlor	0,589	1,703

In der Asche wurden noch Spuren von Lithium, Borsäure und Kupfer gefunden.

W. Bruns[1]) hat Studien über die aromatischen Bestandtheile und Bitterstoffe des *Ivakrautes (Achillea moschata)* veröffentlicht. Das Kraut enthält: 1. ein ätherisches Oel von grünlicher Farbe, terpentinartigem, an Pfefferminze erinnerndem Geruch; die ersten Antheile desselben destilliren bei 145°, die Hauptmengen sodann zwischen 190 und 210°, die letzten Antheile gehen bei 250° über; dem in gröfster Menge vorhandenen Oele dürfte die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ zukommen; 2. einen aromatischen Körper, der aus einem Weichharze und etwas ätherischem Oele, vorwiegend aus einer Harzsäure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{48}O_{10}$ besteht; 3. einen Bitterstoff, der von Alkaloïdreagentien nicht gefällt wird, beim Schmelzen mit Kali kein Phenol, aber Oxalsäure, ferner mit Phenylhydrazin eine gelbe Verbindung liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure, beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure giebt. Demnach gehört dieser Bitterstoff zu den Kohlenhydraten oder steht doch diesen sehr nahe; die Elementaranalyse ergab das Verhältnifs C:H:O = 1:2:1. Die seitherigen Darstellungsmethoden der im Wasser löslichen Bitterstoffe führen nach den Erfahrungen von Bruns kaum zu reinen Körpern. Der *Ivabitterstoff* bildet mit den Oxyden der Metalle der alkalischen Erden, speciell mit Baryt, Verbindungen.

[1]) Chem. Centr. 1891a, 680.

K. Kresling[1]) hat den *Blüthenstaub* von *Pinus sylvestris* analysirt. Er fand in dem sand- und wasserfreien Pollen 3 Proc. Asche, die sehr reich an Kalium und Phosphorsäure ist, ferner 11 bis 12 Proc. eines bei ungefähr 40° schmelzenden Fettes, welches 5,24 Proc. Glycerin, 6,16 Proc. unverseifbare Bestandtheile (Cholesterin, Myricylalkohol und wahrscheinlich ein niedriger schmelzender Fettalkohol) und 87,85 Proc. Fettsäuren enthielt. Die letzteren bestanden aus 77,35 Proc. *Oelsäure* und 22,65 Proc. festen Fettsäuren, hauptsächlich Palmitinsäure, wenig Cerotinsäure und Säuren, deren Schmelzpunkte zwischen denen dieser beiden liegen; von flüchtigen Fettsäuren wurden nur Spuren Buttersäure nachgewiesen. Ferner wurden gefunden: 0,895 Proc. Lecithin, 12,75 Proc. Rohrzucker, 7,4 Proc. Amylum. Beim Kochen des Pollens mit $^1/_2$-Normalsalzsäure lieferte er 33,1 Proc. Glycose, also 11,7 Proc. mehr, als der gefundenen Stärke und dem Rohrzucker entspricht, welche aus einem die innere Zellwand bildenden Kohlenhydrate stammt; 19,06 Proc. Cellulose, wenig Pflanzenschleim, Weinsäure und Aepfelsäure, 2,54 Proc. Stickstoff. Die Stickstoffsubstanzen bestehen aus Globulin, Nucleïnen, Pepton, Albuminen, substituirten Ammoniaken und Ammoniak (0,094 Proc.). Peptonisirende Fermente sind nicht vorhanden. Die durch Wasser gelösten und durch Tannin fällbaren Eiweifsstoffe betragen 1,61 Proc. Durch nachherige Extraction mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge werden gelöst und durch Tannin gefällt 1,595 Proc. Eiweifsstoffe. Nach diesen Extractionen enthält der Pollen noch 0,681 Proc. der ursprünglichen Substanz an Stickstoff, während derjenige der durch diese Lösungsmittel gelösten und durch Tannin nicht fällbaren Substanzen etwa die Hälfte des Gesammtstickstoffes, nämlich 1,34 Proc., beträgt. Von amidartigen Körpern wurden isolirt: 0,015 Proc. Xanthin, 0,021 Proc. Guanin, 0,085 Proc. Hypoxanthin, aufserdem eine kleine Menge Vernin.

G. Ruge[2]) fand die *Asche* von *Ranunculus fluitans* folgendermafsen zusammengesetzt:

---

[1]) Arch. Pharm. 229, 389, 409. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 979.

K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	KCl	SO_3	P_2O_5	CO_2	SiO_2
6,33	40,53	4,0	0,33	0,19	0,41	5,17	2,61	0,81	9,34	30,71 Proc.

Die trockene Pflanze lieferte 14,349 Proc. Asche.

A. Kraus[1]) erhielt bei der Untersuchung der Beeren von *Solanum Carolinense L.*:

Petrolätherextract (flüchtiges Oel, Wachs, Fett)	7,38 Proc.
Aetherextract (in verdünnter Salzsäure lösliche Solanidine, Fett)	1,788 „
Alkoholextract (Solaninsäure, Solanin, Harz und Harzglycose, Extractivstoffe)	6,92 „
Wasserextract (Schleim, Dextrin, Glycose, Extractiv- und Eiweifsstoffe)	17,108 „
Aetznatronextract	11,56 „
Salzsäureextract	4,432 „
Cellulose etc.	43,044 „
Asche, reich an Kaliumphosphat	6,552 „

Sämmtliche Theile von Solanum Carolinense enthalten Solanin und wahrscheinlich auch Solanidin, gebunden an Solanidinsäure.

A. Meyer[2]) hat den *Zellsaft* von *Valonia utricularis* untersucht. Derselbe reagirt auf Lackmus neutral, ist frei von Stickstoffverbindungen wie von Kalk, und enthält geringe Mengen von Substanzen, welche Fehling'sche Flüssigkeit reduciren, sowie mit Phenylhydrazin Krystalle geben. Es wurden in dem Safte nachgewiesen: Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Magnesia, Kali und Natron. Der Trockenrückstand betrug 3,244 Proc., und zwar 0,118 Magnesiumsulfat, 0,022 Kaliumphosphat, 0,146 Kaliumsulfat, 2,600 Chlorkalium, 0,120 Chlornatrium, 0,238 organische Substanz. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit spricht dafür, dafs die Vacuole hauptsächlich als Behälter für mineralische Nährstoffe zu betrachten ist. Das Fehlen des Calciums bestätigt die Annahme, dafs dieses Element ohne Bedeutung für die fundamentalen Lebenserscheinungen der Zelle ist.

V. Venturini[3]) hat den *Alkaloïdgehalt* verschiedener Sorten von *Extractum nucis vomicae*, *belladonnae*, *hyoscyami*, *aconiti* und *cicutae* bestimmt.

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 672. — [2]) Daselbst, S. 123. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 14, 139.

A. W. Gerrard [1]) hat den *Alkaloïdgehalt* mehrerer Handelssorten von *Bilsenkraut* bestimmt. Er fand in

deutschem Bilsenkraut	. . . .	0,295 Prom.
französischem „	. . . .	0,398 „
englischem „	. . . .	0,390 „
„ „	. . . .	0,451 „

F. Ransom [2]) fand in den trockenen *Bilsenkrautsamen* 0,058 Proc. Alkaloïde und 18,8 Proc. fettes Oel.

P. N. Arata [3]) untersuchte die Früchte von *Carica Papaya L.*, auch *Mamon* genannt. Dieselben enthalten 14,9 Proc. Samen und 49 Proc. Saft; dieser ist gelblich, klar, sauer und vom spec. Gewichte 1,023; er trübt sich an der Luft in Folge eintretender Gährung. Das mit Papayasaft dargestellte Fleischextract hat im Mittel folgende Zusammensetzung:

Wasser	20,40 Proc.	In Aether Lösliches	1,74 Proc.
Organische Stoffe	60,55 „	Gesammtstickstoff	6,05 „
Asche	19,047 „	Eiweifs	0,50 „
Chlor	1,190 „	Propepton	6,44 „
In Alkohol Lösliches	45,039 „	Pepton	7,15 „
„ „ Unlösliches	54,96 „		

R. Glenk [4]) lieferte eine Beschreibung und mikroskopische Untersuchung von *Cicuta maculata Lin.*, ferner eine chemische Untersuchung ihrer Samen; die letztere ergab:

Feuchtigkeit	10,00 Proc.
Asche	6,00 „
Petroleumäther-Extract:	
Flüchtiges Oel	5,10 „
Fettes Oel und Chlorophyll	16,10 „
Aether-Extract:	
In Alkohol lösliches Harz	0,98 „
In Aether lösliches Harz, Chlorophyll	1,14 „
Alkohol-Extract:	
Harz	0,68 „
In Wasser lösliche Extractstoffe, Alkaloïd	1,32 „
Wasser-Extract:	
Schleim	12,90 „
Glycose	6,00 „
	60,22 Proc.

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 213. — [2]) Daselbst, S. 215. — [3]) Chem. Centr. 1891b, 672. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 69.

	60,22 Proc.
Aepfelsäure etc.	2,70 „
Asche	4,00 „
Pectin und Albumineïde	3,20 „
In Salzsäure lösliche unorganische Stoffe	2,00 „
Lignin etc.	6,00 „
Inkrustirende Substanzen	4,00 „
Cellulose etc.	17,00 „
Verlust	0,88 „
	100,00 Proc.

G. Carrara[1]) hat aus der *Rinde von Gonolobus Condurango*[2]) folgende Substanzen abgeschieden: ein *Glycosid* von der Zusammensetzung $C_{40}H_{74}O_6$, eine cholesterinähnliche Substanz, welche *Conduransterin* genannt wird und nach der Formel $C_{30}H_{50}O_2$ zusammengesetzt ist, *Zimmtsäure* und einen flüchtigen Kohlenwasserstoff.

P. C. Plugge[3]) hat weitere Mittheilungen[4]) über *andromedotoxinhaltige* resp. *-freie Ericaceen* gemacht. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Andromedotoxinhaltige Ericaceen	Andromedotoxinfreie Ericaceen
Andromeda japonica	Arbutus Andrachne
„ polifolia	„ canariensis
„ Catesbaei	„ integrifolia
Azalea indica	„ Unedo
Cassandra calyculata	Arctostaphylos officinalis
Kalmia angustifolia	„ alpina
„ latifolia	„ glauca
Monotropa uniflora	Gaultheria procumbens
Pieris formosa	„ fragrantissima
„ ovalifolia	Clethra arborea
Rhododendron ponticum	„ alnifolia
„ chrysanthum	Erica arborea
„ hybridum	„ vulgaris
„ maximum	Chimophila umbellata
„ Falkoneri	Pyrola maculata
„ grande	„ rotundifolia
„ barbatum	Ledum palustre
„ fulgens	„ latifolium
„ cinnabar	Rhododendron hirsutum
„ punicum	„ ferrugineum

[1]) Gazz. chim. ital. 21a, 204. — [2]) JB. f. 1885, 1772. — [3]) Arch. Pharm. 229, 552. — [4]) JB. f. 1889, 2101.

G. Goldschmidt und R. Jahoda[1]) haben die *Blumenblätter* von *Gentiana verna* untersucht. Sie fanden darin Zucker (wahrscheinlich ein Gemenge von Glycose und Fructose), ein dreiwerthiges Phenol von der Zusammensetzung $C_{30}H_{45}(OH)_3$, das Sie *Gentiol* nennen, einen in weifsen Blättchen krystallisirenden, bei 115 bis 117° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{38}H_{64}O_3$ und eine nicht krystallinische, gelbliche, bei 240° schmelzende Substanz, die noch nicht näher untersucht ist.

R. A. Cripps und A. Whitby[2]) haben eine Analyse der *Ipecacuanhawurzel* ausgeführt, welche folgendes Resultat ergab:

Wasser	10,85 Proc.
Flüchtiges Oel	Spur
Freie Fettsäure	0,16 Proc.
Neutralfett	0,11 „
Wachs (?)	0,03 „
Harzsäure	0,25 „
Indifferentes Harz	0,23 „
Quercitrinartige Substanz	0,03 „
Tannin	1,13 „
Phlobaphen	0,34 „
Saccharose	2,12 „
Dextrose	4,06 „
Dextrin	2,08 „
Schleim	3,81 „
Durch Kochen coagulirbares Eiweifs	3,10 „
Durch Kochen nicht coagulirbares Eiweifs	0,23 „
Eiweifs, Pectin, in Wasser unlöslich	3,34 „
Eiweifs, durch Alkohol nicht fällbar	3,12 „
Organische Säuren	1,48 „
Alkaloïd, durch Aether gelöst	1,91 „
Alkaloïd, durch Chloroform gelöst	0,24 „
Alkaloïd, aus der sauren Lösung	0,10 „
Alkaloïd, aus dem wässerigen Extract	0,17 „
Farbstoff und Zersetzungsproducte	2,52 „
Harz, in Aether nicht löslich	0,07 „
Stärke	44,44 „
Cellulose, Lignin etc.	11,30 „
In Wasser lösliche Asche	0,53 „
In Salzsäure lösliche Asche	1,69 „
In Salzsäure unlösliche Asche	0,21 „
	99,65 Proc.

[1]) Monatsh. Chem. 12, 479. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 170.

W. H. Symons[1]) bespricht einige aus der *Ipecacuanhawurzel* bereitete *pharmaceutische Präparate.*

E. Merck[2]) hat aus der *Ipecacuanhawurzel Rohrzucker* abgeschieden; dieser Zucker scheint indessen nicht in jeder Ipecacuanhasorte vorhanden zu sein, da in Wurzeln von anderer Herkunft kein Zucker nachzuweisen war.

P. Antze[3]) hat aus den Samen von *Lolium temulentum* eine flüchtige Base, *Loliin*, und eine Säure, *Temulentinsäure*, abgeschieden; die letztere ist nach der Formel $C_{12}H_{42}NO_{19}$ zusammengesetzt.

R. Kürsten[4]) hat aus dem *Rhizoma Pannae* eine der *Filixsäure* ähnliche Säure dargestellt, die Er *Pannasäure* nennt. Dieselbe krystallisirt in lichtgelben, glänzenden Prismen, schmilzt bei 187 bis 192°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün; concentrirte Schwefelsäure löst die Pannasäure zu einer citronengelben Flüssigkeit, die beim Erwärmen den Geruch der Isobuttersäure annimmt. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{11}H_{14}O_4$.

Derselbe[5]) hat eine Untersuchung über die *Bestandtheile* von *Rhizoma Podophylli* durchgeführt, wobei Er ein neues Verfahren zur Darstellung derselben anwendete. *Podophyllotoxin*, das Podwyssotzki[6]) amorph erhalten hatte, wurde in gut ausgebildeten Krystallen dargestellt, welche bei 93 bis 95° schmolzen und nach der Formel $C_{23}H_{24}O_9 . 3H_2O$ zusammengesetzt waren; die Bestimmung des Methoxyls ergab drei Methoxylgruppen, Hydroxylgruppen scheinen nicht vorhanden zu sein. Einwirkung von Phosphorpentachlorid, rauchender Salpetersäure, Zinkstaub ergab keine verwerthbaren Resultate. Durch Oxydation des Podophyllotoxins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde die *Podophyllsäure* erhalten, welcher die Formel $C_{20}H_{24}O_9$ zukommt; neben dieser Säure wird ein gelbes, der Chrysatropa-

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 174. — [2]) Arch. Pharm. 229, 169. — [3]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 126. — [4]) Arch. Pharm. 229, 258. — [5]) Daselbst, S. 220. — [6]) JB. f. 1881, 1015, 1067 f.

säure oder dem Scopoletin ähnliches Product gebildet. Kürsten nimmt auf Grund aller angestellten Reactionen im Podophyllotoxin einen Zimmtsäurekern an. Das *Pikropodophyllin* Podwyssotzki's (l. c.) wurde als ein Isomeres des Podophyllotoxins erkannt; die *Pikropodophyllinsäure* ist wahrscheinlich mit der durch Oxydation aus dem Podophillotoxin erhaltenen Säure identisch. Trotz eingehender Untersuchungen über das *Podophylloquercetin* ist es nicht möglich, für dasselbe eine Formel aufzustellen, ebenso kann die Frage, ob dasselbe mit dem Quercetin aus Quercitrin identisch ist, nicht entschieden werden.

P. C. Plugge[1]) hat durch physiologische Versuche nachgewiesen, daſs der *giftige Honig* von *Rhododendron ponticum*, der aus den Blumen der Pflanze mit fein ausgezogenen Glasröhrchen aufgesammelt war, seine Wirkung einem Gehalte an *Andromedotoxin* verdankt.

A. Voswinkel[2]) hat im *Secale cornutum* einen Körper aufgefunden, der bei der Hydrolyse Mannose liefert und mit Dragendorff's[3]) *Sclerotinsäure*, resp. *Scleromucin*, identisch ist: Er nennt ihn *Mannan*. In der betreffenden Arbeit wird die Bereitung des Mutterkornextractes besprochen und es werden einige pflanzenphysiologische Hypothesen vorgetragen.

F. Oswald[4]) ist bei einer Untersuchung der *Früchte* des *Sternanis (Illicium anisatum)* zu folgenden Resultaten gekommen; Das *ätherische Oel* von Illicium anisatum besteht in seiner Hauptmasse aus *Anethol*; auſserdem enthält dasselbe geringe Mengen von Terpenen, von *Safrol*, von dem *Monoäthyläther des Hydrochinons*, von *Anissäure*, sowie vermuthlich eine complicirter zusammengesetzte Verbindung der aromatischen Reihe mit längerer Seitenkette, welche bei der Oxydation unter Anderem *Veratrumsäure* und *Piperonal* liefert. Das fette Oel enthält neben bedeutenden Mengen von Fett- und Oelsäureglyceriden nachweisbare Mengen von *Cholesterin*, sowie Verbindungen der Phosphorsäure; Cholin konnte nicht nachgewiesen werden. Das wässerige Extract

[1]) Arch. Pharm. 229, 554. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 906. — [3]) JB. f. 1883, 1405. — [4]) Arch. Pharm. 229, 84.

enthält, aufser *Protocatechusäure*, die von Eykmann [1]) entdeckte *Shikiminsäure*. Eine Ueberführung dieser Säure in die nur um 1 Mol. Wasser reichere Chinasäure ist bisher nicht gelungen. Zucker kommt in irgendwie beträchtlicherer Menge in den Früchten von Illicium anisatum nicht vor; der süfse Geschmack derselben dürfte im Wesentlichen dem ätherischen Oele zuzuschreiben sein. Stickstoffhaltige Basen konnten in dem wässerigen Extracte nicht nachgewiesen werden.

F. Pfaff [2]) hat die *giftigen Bestandtheile* des *brasilianischen Fischgiftes*: *Timbo*, dargestellt und untersucht. Unter der Bezeichnung Timbo gehen in Brasilien verschiedene Pflanzen, wie *Serjania cuspidata* St. H., *Serjania lethalis* und *Paullinia pinnata* unter den Sapindaceen, *Tephrosia toxicaria* und *Physallis heterophylla* unter den Leguminosen, die alle als Fischgift Verwendung finden. Von dem als Timbo durch Pfaff eingesammelten Materiale ist bisher nur festgestellt, dafs die betreffende Substanz zu den Leguminosen gehört. Die Untersuchung hat ergeben, dafs die Giftigkeit der Pflanze hauptsächlich durch einen chemisch indifferenten, stickstofffreien Körper, das *Timboïn*, bedingt ist; dasselbe findet sich besonders in der Wurzel vor. Aufserdem enthält die Pflanze noch eine zweite toxisch wirkende Substanz, das *Timbol*, ein Oel von kampherähnlicher Zusammensetzung, das sich vorzüglich in den Aesten und im Stamme findet. Dieses Timboïn ist nach der Formel $C_{27}H_{26}O_8$ zusammengesetzt; es schmilzt bei ungefähr 83°, durch Wasserabspaltung geht es in das *Anhydrotimboïn*, $C_{27}H_{24}O_7$, über. Versuche zur Ermittelung der näheren Zusammensetzung dieser Substanzen haben bisher kein befriedigendes Resultat geliefert.

F. W. Semmler [3]) hat einige *olefinische Bestandtheile ätherischer Oele* beschrieben. Das *Geranial*, $C_{10}H_{16}O$, ist, im Vacuum destillirt, farblos, riecht nach Citronen und Apfelsinen, siedet bei 110 bis 112° unter 12 mm Druck, ist inactiv und hat das spec. Gewicht 0,8972 bei 15°. Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens ergab, dafs in dem Geranial zwei Aethylenbindungen anzunehmen

---

[1]) JB. f. 1886, 1812. — [2]) Arch. Pharm. 229, 31. — [3]) Ber. 1891, 201.

sind. Die Substanz nimmt 4 Atome Brom auf. — Das *Apfelsinenschalenöl* erwies sich entgegen älteren Angaben als sauerstoffhaltig und es gelang, aus demselben Geranial und einen niedriger siedenden Aldehyd abzuscheiden. Das im Handel vorkommende *Citral* erwies sich identisch mit dem Geranial; durch Wasserentziehung entsteht aus dem letzteren *Cymol.* — Das *Corianderöl* ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und von *Coriandrol*, $C_{10}H_{18}O$; das letztere, der Hauptbestandtheil des Oeles, siedet unter einem Drucke von 20 mm bei 85 bis 90° und ist rechtsdrehend; nach seinem Lichtbrechungsvermögen enthält es zwei Aethylenbindungen, es nimmt sehr leicht 4 Atome Brom auf. — Das *Linaloë-Oel* ist ein Gemenge mehrerer sauerstoffhaltiger Verbindungen; der Hauptbestandtheil, das *Linalool*, siedet bei 190 bis 195°, sein Brechungsvermögen deutet auf zwei Aethylenbindungen. — Aus dem *deutschen Melissenöl* wurde ein Aldehyd abgeschieden, dem die Formel $C_{10}H_{18}O$ zukommt; derselbe findet sich auch im *Citronellaöl* und wird als *Citronellon* bezeichnet, bei der Oxydation wird daraus Isovaleriansäure. — Als *olefinische Campherarten* bezeichnet Semmler Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$, welche keinen ringförmig gebundenen Kern enthalten; sie zeigen andere physikalische und chemische Eigenschaften, als die ringförmig gebundenen Campherarten. Die olefinischen Campher sind entweder Alkohole, Aldehyde oder Ketone.

Derselbe[1]) erhielt durch Wasserentziehung aus dem Geraniol *Anhydro-Geraniol*, $C_{10}H_{16}$, ein *olefinisches Terpen*, das in seinen physikalischen Eigenschaften wesentlich von den bis jetzt bekannten Terpenen abweicht und als Repräsentant einer besonderen Classe von *Terpenen* anzusehen ist. Die in den Pflanzen vorfindlichen Benzolderivate dürften durch Wasserabspaltung aus kettenförmig gebundenen Atomcomplexen hervorgehen. Für die *Ringschliefsung* müssen besondere Bedingungen vorhanden sein, bis jetzt ist sie beim Experiment nur für Aldehyde geglückt.

---

1) Ber. 1891, 682.

A. Barrett[1]) hat *concentrirtes*, *ätherisches Citronen-* und *Limonenöl* dargestellt, indem Er aus den rohen Oelen die Terpene entfernte. Diese concentrirten Oele riechen viel stärker, als die rohen Oele, sie lösen sich leichter in verdünntem Weingeist, als die letzteren und geben mit Natriumdisulfit ein Magma.

G. Ciamician und P. Silber[2]) haben Ihre[3]) Untersuchungen über die *Constitution* des *Apiols* fortgesetzt. Sie erhielten aus dem Isapiol durch Oxydation die *Apionketonsäure*, $C_6H\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2, (OCH_3)_2, CO.COOH$, ferner durch Reduction des Isapiols mit Alkohol und Natrium ein *Dihydroapiol*, $C_6H\begin{cases} O>CH_2 \text{ (O, O)} \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_7 \end{cases}$, und eine *phenol*artige Verbindung von der Formel $C_6H_2\begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$. Aus dem Isapiol wurde *Monobromisapiol* und *Dibromisapiol* dargestellt. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Apion, das in Eisessig gelöst war, wurde ein *Dinitroapion*, sowie durch Reduction desselben ein *Diamidoapion* erhalten, von welchem Acetyl- und Benzoylderivate dargestellt wurden. Das *Apionol* wird nach dem Studium dieser Derivate als asymmetrisches *Tetraoxybenzol* (1, 2, 3, 4) bezeichnet. Für das *Apion* haben die beiden folgenden Formeln die gröfste Wahrscheinlichkeit: $C_6H_2\begin{cases} O \; 4 \\ O \; 3 \end{cases}\!\!>CH_2 \begin{cases} OCH_3 \; 2 \\ OCH_3 \; 1 \end{cases}$ $\quad C_6H_2\begin{cases} OCH_3 \; 4 \\ O \; 3 \\ O \; 2 \\ OCH_3 \; 1 \end{cases}$ (O 3, O 2 $>CH_2$). Das Apiol ist nach allen Studien von Ciamician und Silber ein Dimethylmethylenäther eines asymmetrischen Allyltetraoxybenzols.

Dieselben[4]) haben die *Reduction des Apions* vorgenommen; Sie stellten zunächst nach einem neuen Verfahren das Dibromapion dar und reducirten dasselbe in alkoholischer Lösung mit

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 106. — [2]) Gazz. chim. ital. 21a, 152. — [3]) JB. f. 1890, 2207. — [4]) Ber. 1891, 2608.

Natrium. Das Reductionsproduct ist eine phenolartig riechende, bei 251 bis 252° siedende, ölige Flüssigkeit, welche als der *Dimethylester* eines *Trioxybenzols* aufzufassen ist, $C_6H_4O(OCH_3)_2$. Um das diesem Ester entsprechende Trioxybenzol zu identificiren, wurden verschiedene Versuche unternommen, die aber nicht vollständig an das gewünschte Ziel führten. Der Vergleich des Trimethylesters, welcher besonders dargestellt wurde, mit den bekannten Trimethylestern der Trioxybenzole macht es wahrscheinlich, dafs das Reductionsproduct des Apions der Dimethylester des *Oxyhydrochinons* ist.

J. C. Peacock[1]) hat das *ätherische Oel von Aristolochia reticulata* dargestellt und untersucht. Das Oel enthält: 1. Ein bei 157° siedendes *Terpen* vom spec. Gewicht 0,865, dasselbe gehört in die Pinengruppe. 2. Eine bei 211° siedende Fraction vom spec. Gewicht 0,9849 und der Zusammensetzung $C_{15}H_{25}O_2$; durch Verseifung mit Alkali wird daraus eine campherartige Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und dem Schmelzpunkte 199,5 bis 200°, ferner eine besondere Säure erhalten. 3. Eine bei 239 bis 240° siedende Fraction vom spec. Gewicht 0,9888 und der Zusammensetzung $C_{18}H_{29}O$, eine neutrale oder indifferente Substanz. 4. In geringer Menge ein grün oder bläulichgrün fluorescirendes Oel, das sich nur bei geringem Druck unzersetzt destilliren läfst.

F. W. Semmler[2]) hat Seine[3]) Untersuchungen über das *ätherische Oel der Asa foetida* beendet; Er fafst die gewonnenen Resultate folgendermafsen zusammen: Für das Rohöl der Asa foetida ist eine andere Zusammensetzung anzunehmen, als Hlasiwetz[4]) angegeben hat. Hauptbestandtheile sind: *Terpene*, ein sauerstoffhaltiger Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$, der ein Sesquiterpen liefert, das Disulfid $C_7H_{14}S_2$ und das Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$. Beide Disulfide gehen bei der Behandlung mit Zinkstaub in die Monosulfide $C_7H_{14}S$ und $C_{11}H_{20}S$ über. Wegen der Aehnlichkeit im Geruche könnte man meinen, dafs die ätherischen Oele des Knoblauchs

---

1) Pharm. J. Trans. [3] 22, 5. — 2) Ber. 1891, 78; Arch. Pharm. 229, 1. — 3) JB. f. 1890, 2210. — 4) JB. f. 1849, 437.

und der Küchenzwiebel ähnliche oder dieselben Bestandtheile, wie das Asa foetida-Oel, enthalten; dies ist aber nicht der Fall, die Untersuchung des letzteren Oeles ergab, dafs es keine Spur von Allylsulfid enthält.

V. Oliveri[1]) hat Studien über das *Citronenöl* veröffentlicht. Dieses letztere enthält aufser dem gewöhnlichen Limonen noch ein *Terpen*, $C_{10}H_{16}$, vom Siedepunkte 170 bis 170,5°, der Dichte 0,8867 und dem Drehungsvermögen $(\alpha)_D = + 64° 82'$. Das *Tetrabromid* dieses Terpens schmilzt bei 31°, das Dichlorhydrat zeigt die Eigenschaften des Limonendichlorhydrates. In den höchst siedenden Fractionen des Citronenöls findet sich ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, vom Siedepunkte 240 bis 242° und der Dichte 0,9847, welches ein flüssiges Tetrabromid und ein flüssiges Dichlorhydrat liefert. Zum Nachweise einer Verfälschung des Citronenöles mit *Terpentinöl*, und zwar insbesondere mit französischem Terpentinöl bestimmt man das Drehungsvermögen des zu untersuchenden Oeles; das specifische Drehungsvermögen des französischen Terpentinöles beträgt im Mittel $(\alpha)_D = -55°$, das des Citronenöles + 120°.

L. Crismer[2]) hat aus dem *Citronenöle* und *Bergamottöle* krystallisirte Substanzen abgeschieden. Die aus dem Citronenöle dargestellte schmilzt bei 144°, sie ist nahezu farblos und löst sich in Alkohol, Aether und Petroleumäther. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10}H_{10}O_4$ ausgedrückt. Die aus Bergamottöl abgeschiedene Substanz krystallisirt in Nadeln, welche bei 184° schmelzen und gemäfs der Elementaranalyse 65,24 Proc. C, 3,78 Proc. H nebst 30,98 Proc. O enthalten.

R. H. Davies und T. H. Pearmain[3]) haben 24 Sorten von *Eucalyptusöl* und das aus diesem dargestellte *Eucalyptol* untersucht.

W. Kwasnick[4]) fand in dem *Kuro-moji-Oele*, d. i. dem *ätherischen Oel* der *Lindera fericia*, einer in Japan weit verbreiteten Laurinee, *Rechts-Limonen*, *Dipenten* und zwei sauerstoffhaltige

---

[1]) Gazz. chim. ital. 21, 318; Staz. sperim. agrar. ital. 20, 130. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 6, 30. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 235. — [4]) Ber. 1891, 81.

Bestandtheile, nämlich das optisch inactive *Terpineol* und ein linksdrehendes Carvol.

P. Bartolotti[1]) hat das aus den Blättern und grünen Zweigen von *Myrtus communis* dargestellte *ätherische Oel* untersucht. Dasselbe ist rechtsdrehend, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und destillirt zwischen 152 und 180° über. Durch fractionirte Destillation wurde daraus ein *Terpen*, $C_{10}H_{16}$, vom Siedepunkte 154 bis 155°, ferner ein sauerstoffhaltiges *Oel* von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ und dem Siedepunkte 175 bis 176° abgeschieden.

G. Andres und A. Andrejew[2]) haben die Ergebnisse einer Untersuchung des *russischen Pfefferminzöles* mitgetheilt. Das specifische Gewicht des aus frischen Blättern dargestellten Oeles ist 0,915, des Oeles aus trockenen Blättern 0,912; der Siedepunkt liegt bei 165 bis 225°. Das Oel besteht hauptsächlich aus Menthol und Menthon, die Menge der vorhandenen Kohlenwasserstoffe beträgt etwa 17 Vol.-Proc. Die bei 173 bis 175° siedende Fraction besteht aus *Linkslimonen*, die Fraction von 165 bis 173° wurde als Gemenge von Limonen und dem nicht näher definirbaren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ erkannt. Aus den Fractionen bei 200 bis 205° und bei 205 bis 210° wurde das *Menthon* isolirt, daraus das Oxim dargestellt und durch Reduction des *Menthoxims* das *Menthylamin*, $C_{10}H_{19}NH_2$, erhalten. Dieses ist ein farbloses, nach Coniin riechendes Oel, das bei 204° siedet und an der Luft in das krystallisirte Carbonat übergeht.

K. Spehr[3]) hat bei der Rectification einer gröfseren Menge von *Oleum pini sibirici* beobachtet, dafs der höher siedende Antheil, für sich aufgefangen, zu einer aus Krystallnadeln bestehenden Masse erstarrt; es dürfte sich um ein leicht entstehendes, sehr beständiges Hydrat handeln.

E. Beckmann und M. Pleifsner[4]) haben den Hauptbestandtheil des *spanischen Poleiöls*, den Sie *Pulegon* nennen, untersucht. Das Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, ein dem *Campher isomerer*

[1]) Gazz. chim. ital. 21a, 276. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 560. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1891, 818. — [4]) Ann. Chem. 262, 1.

und chemisch ähnlicher Körper, geht durch Wasserstoffaufnahme in Menthol über. Das Pulegon hat Ketoncharakter, es liefert mit Hydroxylamin das *Pulegonoxim*, $C_{10}H_{18}ONOH$, welches linksdrehend ist, während Pulegon rechts dreht. Mit Benzoyl- und Acetylchlorid giebt das Pulegonoxim die entsprechenden Ester, durch Reduction mit Jodwasserstoff das *Pulegonamin.* In diesen Derivaten wird das bei Anlagerung der Oximidogruppe aufgenommene Wasser festgehalten, wonach zu vermuthen ist, dafs dasselbe hier fester gebunden ist, zumal das Pulegon eine Doppelbindung aufweist. Aus dem Oxim wird letzteres zurückgewonnen durch Reduction mit Jodwasserstoff und darauf folgendes Destilliren mit Kalilauge. Pulegonamin liefert mit Phenylsenföl *Pulegonaminphenylthioharnstoff.* Das Pulegon lagert leicht Bromwasserstoff an, die dabei entstehende, schön krystallisirende *Verbindung*, $C_{10}H_{16}OHBr$, liefert mit Hydroxylamin ein bromhaltiges Oxim. Bromwasserstoffpulegon geht bei der Behandlung mit Silber- oder Bleihydroxyd in Pulegon über. Ersatz des Broms durch Wasserstoff liefert ein dem Menthon sehr ähnliches Oel, das durch Reduction mit Natrium ein Gemenge isomerer Menthole liefert. Aus Betrachtungen über die Constitution des Pulegons ergeben sich drei Formeln, welche sämmtlich der optischen Activität Rechnung tragen, dieselben sind im Originale nachzusehen. Bromwasserstoffpulegon und Pulegonoxim charakterisiren die reine spanische Handelswaare aus Mentha Pulegium. Für die Praxis ist es wichtig, dafs aus Poleiöl *Menthol* dargestellt werden kann.

U. Eckart[1]) hat nunmehr Seine[2]) Untersuchungen über das *Rosenöl* ausführlich mitgetheilt.

R. A. Cripps[3]) hat vier Sorten *Rosmarinöl* untersucht. Aus den Resultaten hebt Er Folgendes hervor: Das specifische Gewicht des englischen Oeles ist höher als das der Oele aus anderen Ländern, das erstere ferner ist leichter löslich in Alkohol als die anderen Sorten; die Farbenreactionen der verschiedenen

---

[1]) Arch. Pharm. 229, 355; Ber. 1881, 4205; Monit. scientif. [4] 5, 1145. — [2]) JB. f. 1890, 2213. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 21, 937, 1150.

Sorten sind ähnlich, obgleich nicht identisch, sie haben übrigens einen geringen Werth für die Unterscheidung. Das englische Oel absorbirt weniger Brom als die anderen Sorten. Dasjenige, welches aus der trockenen Pflanze dargestellt wird, zeigt gegenüber dem aus der frischen Pflanze bemerkenswerthe Unterschiede, auch Boden und Klima spielen eine nicht unwesentliche Rolle.

J. C. Umney[1]) hat zwei Proben von sogenanntem *afrikanischem Copaivabalsam*, die aus Westafrika stammten, mit südamerikanischem Balsam verglichen, wobei sich ergab, dafs kein nennenswerther Unterschied zwischen beiden existirt.

M. Bamberger[2]) hat die *Ueberwallungsharze der Schwarzföhre* und der *Fichte* untersucht. Dasjenige der Schwarzföhre entnommene schmilzt ungefähr bei 100°, färbt sich an der Luft roth, giebt intensive Phloroglucinreaction, hat die Säurezahl 116,6, die Jodzahl 51,9 und die Methylzahl 54,5. Durch Auskochen mit Wasser wird dem Harze *Kaffeesäure* entzogen, neben dieser findet sich darin *Ferulasäure* und eine geringe Menge von *Vanillin*. Wird das ausgekochte Harz mit Aetzkali geschmolzen, so entsteht *Brenzcatechin* und *Protocatechusäure*. — Das Ueberwallungsharz der Fichte schmilzt bei ungefähr 100°; seine Säurezahl wurde 125 bis 127,7, die Jodzahl 61,2, die Methylzahl 33 bis 34,9 gefunden. Aus dem Harze liefsen sich abscheiden: *p-Cumarsäure* und *Vanillin*, beim Schmelzen mit Aetzkali *Protocatechusäure* und *p-Oxybenzoësäure*.

E. Valenta[3]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des *Harzes* von *Doona zeylanica* geliefert. Das Harz ist in Toluol und Xylol vollkommen löslich, ebenso in kalter Schwefelsäure. Beim Behandeln mit 90procentigem Alkohol geht ein Theil (α) in Lösung, welcher nach der Formel $C_{24}H_{39}O_2$ zusammengesetzt ist und sauer reagirt; durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen Nitroproducte. Der in Alkohol unlösliche Rückstand des Harzes giebt an Aether das *β-Harz* ab, dessen Zusammensetzung die Formel

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 449. — [2]) Monatsh. Chem. 12, 441; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 401. — [3]) Monatsh. Chem. 12, 98; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb) 108.

$C_{21}H_{33}O$ ausdrückt. Ein drittes: *γ-Harz*, ist in Petroleumäther löslich, seine Formel ist $C_{31}H_{49}O$.

Ballautyne[1]) hat den *Einfluſs der Luft* und des *Lichtes* auf einige Constanten der *fetten Oele* studirt. Nach Seinen Beobachtungen geht die Entwickelung der Rancidität keineswegs mit dem Freiwerden der *Fettsäuren* parallel. Durch Licht und Luft wird das Sättigungsvermögen für Aetzkali nicht geändert. Werden Oele dem Licht und der Luft ausgesetzt, so verlieren sie bald ihre Farbe entweder theilweise oder vollständig, ihr specifisches Gewicht erleidet dabei bedeutende Aenderungen, das Absorptionsvermögen für Jod ändert sich in den ersten zwei Monaten nicht merklich, später aber wird dasselbe kleiner. Es wird aus den Ergebnissen dieser Studien der Schluſs gezogen, daſs bei der Untersuchung von Oelen, deren Alter nicht bekannt ist, in erster Linie das Jodabsorptionsvermögen und das Sättigungsvermögen für Kali zu berücksichtigen sind.

G. Papasogli[2]) hat über die *Baumwollpflanze* und ihre Producte geschrieben, sowie insbesondere sich mit der Untersuchung des *Baumwollsamenöles* beschäftigt. Bei 0° wird das Oel zum Theile fest und läſst sich der feste Antheil durch Pressen von dem flüssigen trennen. 100 Theile des rohen Oeles enthalten:

65,20 Proc.	Festes	60,24 Proc.	feste Fettsäuren
34,80 „	Flüssiges	30,36 „	flüssige Fettsäuren
		9,40 „	Glycerin.

Diese Zusammensetzung kann zwar etwas schwanken, doch besteht gegenüber dem Olivenöle ein Unterschied. Im festen Antheile ist nur Palmitinsäure enthalten, im flüssigen dagegen eine ölige Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{36}O_3$, die *Cotonolsäure*, ein Homologes der Ricinolsäure. Das Oel enthält auch eine Substanz, welche Silbernitrat reducirt; dieselbe wird am besten beim Verseifen desselben mit Barythydrat als lösliche Baryumverbindung gewonnen. Nach der Analyse der Silberverbindung entspricht diese reducirende Substanz der Formel $C_6H_{12}O_3$ und es dürfte sich um ein Isomeres des Paraldehyds handeln. Auf der

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 1067. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 616.

Anwesenheit dieser Substanz in dem Oele beruht die Probe von Becchi[1]) zum Nachweise des Baumwollsamenöles im Olivenöle.

C. Müller[2]) hat das *fette Oel der Lindensamen* dargestellt und untersucht. Dasselbe hat die schön gelbe Farbe des Provenceröles und auch dessen Geschmack, es gehört zu den nicht trocknenden Oelen und läfst sich lange unverändert aufbewahren; selbst bei — 21,5° gefriert es noch nicht.

K. Thümmel und W. Kwasnik[3]) haben das *fette Oel der Samen* von *Schleichera trijuga*, das sogenannte *Macassaröl*[4]), untersucht. Das Oel hat bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz weicher Butter, ist hellgelb und schmeckt mild. Das fette Oel enthält 3,14 Proc. freie Oelsäure, Köttsdorfer'sche Zahl 238,5, Hehner'sche Zahl 90,6, Jodzahl 53,46; Glyceringehalt 6,32 Proc. Von Säuren wurden gefunden: Essigsäure, Oelsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure neben etwas freier Blausäure; die letztere rührt wohl von einem Amygdalingehalte der Samen her.

H. Meyer[5]) hat Untersuchungen über den *wirksamen Bestandtheil* des *Ricinusöles*[6]) angestellt, aus denen hervorgeht, dafs derselbe nicht ein besonderer, in dem Oele in kleiner Menge gelöster Stoff ist, da synthetisches, reines Ricinolsäureglycerid, sowie Ricinelaïdinsäure, ebenso wie natürliches Ricinusöl wirken.

Gérard[7]) hat die *Fettsubstanzen zweier Pilze* aus der Familie der *Hymenomyceten* untersucht. Die Fettsubstanz des einen: *Lactarius vellereus*, ist dicklich, schwarzbraun, reagirt sauer und wird mit salpetriger Säure fest; die saure Reaction rührt von freier Oelsäure her. Bei der Verseifung wurden nachgewiesen: Glycerin, Oelsäure, Stearinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Phytosterin; wahrscheinlich ist auch Lecithin ein Bestandtheil dieses Fettes. Das Fett des zweiten Pilzes: *Lactarius piperatus*, hat dieselben physikalischen Eigenschaften, wie das eben beschriebene und liefert bei der Verseifung auch dieselben Pro-

---

[1]) JB. f. 1884, 1667, woselbst der Name Bechi steht; auch JB. f. 1888, 2590. — [2]) Chem. Centr. 1891a, 443. — [3]) Arch. Pharm. 229, 182. — [4]) JB. f. 1889, 2123. — [5]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 145. — [6]) Vgl. JB. f. 1888, 1921. — [7]) Chem. Centr. 1891a, 368.

ducte; das aus Lactarius piperatus gewonnene Cholesterin ist identisch mit dem *Ergosterin* von Tanret[1]); im letzteren Pilze wurde auch Lecithin nachgewiesen.

E. Opitz[2]) hat das *Fett* von *Amanita pantherina* und von *Boletus luridus* untersucht. Aus dem Fett von Amanita pantherina wurden als Bestandtheile abgeschieden: Oelsäure, Palmitinsäure, Glycerin, Phytosterin; die Hälfte der Fettsäuren ist frei vorhanden. Die qualitative Zusammensetzung des Fettes von Boletus luridus ist der des Pantherschwammfettes gleich, der Gehalt an freien Fettsäuren betrug hier 62,3 Proc. der Gesammtmenge dieser Säuren. Das Vorhandensein der reichlichen Mengen freier Säuren in beiden Fetten dürfte nach der Ansicht von Opitz auf eine spontane Spaltung der Cholesterinfette zurückzuführen sein.

Derselbe[3]) hat das *Fett* und das *ätherische Oel* der *Sabadillsamen* untersucht. Die quantitative Zusammensetzung des Fettes ist folgende:

Oelsäure	50,00 Proc.	Cholesterin . . .	4,12 Proc.
Palmitinsäure . .	36,30 „	Glycerin	9,55 „

Das ätherische Sabadillöl besteht aus *Oxymyristinsäure* und *Veratrumsäure*, mit Aethyl- und Methylalkohol zu *Estern* verbunden, ferner aus Aldehyden der niederen Fettsäuren und hochsiedenden Polyterpenen.

J. F. Tocher[4]) hat aus dem *Sesamöl* eine in Nadeln krystallisirende, bei 117 bis 118° schmelzende Substanz abgeschieden, welche in Wasser, Säuren, Alkalien nicht, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und Alkohol löslich ist; diese Substanz wird, mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen, zuerst grün, dann roth. Die Elementaranalyse ergab: C 30,53, H 5,43, O 64,04 Proc.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1889, 2096. — [2]) Arch. Pharm. 229, 290. — [3]) Daselbst, S. 265. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 21, 639.

Thierchemie.

A. Kossel[1]) bespricht die *chemische Zusammensetzung der Zelle*. Er unterscheidet primäre Körper, welche im entwickelungsfähigen Protoplasma ausnahmslos vorhanden sind, und secundäre oder zufällige Stoffe, welche für das Leben nicht unbedingt nothwendig sind. Es ist bisweilen sehr schwierig zu entscheiden, ob ein Stoff zu den primären oder secundären Bestandtheilen gehört; es müssen dazu möglichst viele und verschiedenartige protoplasmareiche Gewebe analysirt werden und nur diejenigen Stoffe, welche man ausnahmslos in allen vorfindet, darf man als primäre Zellstoffe ansehen. Die Resultate solcher Analysen lehren, dafs die primären Körper zum Theil im Zellkern ihren Sitz haben, zum Theil gleichmäfsig durch Cytoplasma und Karyoplasma verbreitet sind, zum Theil dem Kern fehlen und nur im Cytoplasma vorkommen; das erklärt, dafs kernreiche Gebilde, die wenig Cytoplasma besitzen, wie die Spermatozoiden, manche primäre Stoffe nur in sehr geringer Menge enthalten. Diese letzteren Körper sind in folgende drei Gruppen einzutheilen: 1. die *Eiweifskörper* und *Nucleïne*, 2. die *Lecithine*, 3. die *Cholesterine*, sowie 4. die anorganischen Stoffe. Die Eiweifskörper werden in einfache und zusammengesetzte eingetheilt; zu den letzteren gehören die phosphorhaltigen Proteïde, von denen das Vitellin im Cytoplasma, das Nucleïn im Zellkern vorkommt. Dem verschiedenen Vorkommen entsprechend ist auch ihre Constitution verschieden. Die Nucleïne liefern bei der Spaltung mit verdünnten Säuren aufser Eiweifs und Phosphorsäure noch die Nucleïnbasen, welche bei der Zersetzung der Vitelline nicht auftreten. Wird *Nucleïn* oder das zur gleichen Gruppe gehörige *Vitellin* mit Salzsäure und Pepsin behandelt, so wird Eiweifs abgespalten und es entsteht ein Niederschlag, das phosphorreichere Paranucleïn. Die chemische Verwandtschaft zwischen Nucleïnen und Vitellinen läfst vermuthen, dafs zwischen beiden auch physiologische Beziehungen

---

[1]) Chem. Centr. 1891b, 37.

bestehen und namentlich, dafs die Nucleïne zunächst aus den Vitellinen und Caseïnen hervorgehen. Der chemische Bau der Kernsubstanz ist dem des Vitellins und des Caseïns ähnlich. Die *Nucleïne* werden durch Alkalien gespalten in Eiweifs und Nucleïnsäure, welche dem Nucleïn des Lachsspermas sehr ähnlich ist. Bei der Spaltung der *Nucleïnsäure* mit verdünnter Schwefelsäure tritt Phosphorsäure, Adenin, Guanin, ein Kohlehydrat und ein noch nicht näher bekannter, stickstoff- und phosphorhaltiger Körper auf. Es ist wichtig, Nucleïnsäuren verschiedenen Ursprunges auf diese Abspaltung von Kohlehydraten zu untersuchen, um zu entscheiden, ob dieser Befund eine Eigenthümlichkeit des Hefenucleïns ist, oder allen analogen Eiweifskörpern zukommt. Lecithin und Cholesterin sind durch Karyoplasma und Cytoplasma ziemlich gleichmäfsig vertheilt. Die anorganischen Elemente K, Na, Ca, Mg und Cl sind sehr verbreitet, indessen liegt mit Ausnahme des Kaliums kein zwingender Grund vor, sie als primäre Bestandtheile der Zelle anzusehen. Das Kalium scheint nur dem Cytoplasma und nicht dem Karyoplasma anzugehören.

W. Demme[1]) hat einen neuen, *Eiweifs liefernden Bestandtheil des Protoplasmas* dargestellt, den Er *Cytoglobin* nennt. Dieses ist leicht löslich in Wasser und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol ohne Coagulation gefällt; es zersetzt kräftig Wasserstoffsuperoxyd. Die wässerige Lösung wird durch Ansäuern mit Essigsäure oder Mineralsäure in einen in Wasser unlöslichen Eiweifsstoff, das *Präglobulin*, und einen in jenem löslichen Körper zersetzt. Cytoglobin wird vom Magensaft nur wenig, von Pankreassaft fast gar nicht gelöst, ebenso das Präglobulin. Wahrscheinlich ist das Cytoglobin nucleïnartig. Die Elementaranalyse ergab für das letztere: C 52,4, H 6,9, N 16,7, S 3,5, P 4,5 Proc., für das Präglobulin: C 51,4, H 7,6, N 23,9, S 3,4, P 3,7 Proc.

E. Pflüger[2]) hat eine Untersuchung über die *Quelle der Muskelkraft* angestellt. Als Versuchsthier diente ein magerer

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 257. — [2]) Daselbst, S. 636.

Hund von 30 kg Körpergewicht; derselbe wurde sieben Monate hindurch mit ausgesuchtem Fleisch gefüttert, dessen Gehalt an Fett und Kohlehydraten so gering war, dafs er für die Erzeugung der Herzarbeit allein nicht genügte. Das Fleisch, sowie der Harn und Koth wurden analysirt. Die Arbeitsperioden des Hundes dauerten eine Reihe von Tagen, an deren jedem der Hund sehr schwere Arbeit im Betrage von 59117 bis 109608 kgm leistete. Während der ganzen Dauer der Ernährung mit Eiweifs leistete der Hund Tag um Tag mit immer demselben Feuer und derselben unbändigen Kraft die Arbeit; am Schlufstage der Eiweifsperiode zeigte das Thier eine ganz aufserordentliche Stärke und Elasticität in allen Bewegungen. Beim Uebergange von einer Zeit der Ruhe zu einer solchen der Arbeit mufs der im Stoffwechselgleichgewicht befindliche Hund eine Zulage an Fleisch erhalten; eine Arbeit von täglich 109608 kgm verlangt eine solche von 15,98 g Stickstoff, entsprechend 496,5 g Fleisch. Von der im *Eiweifs* liegenden, durch die Verbrennungswärme gemessenen Kraft gehen 48,7 Proc. in mechanische Arbeit über. Selbst beträchtliche Schwankungen der gewöhnlichen Temperatur üben nur geringen Einflufs auf die Wärmeerzeugung im Hunde; sobald aber die Temperatur sehr tief herabgeht, tritt eine gewaltige Steigerung des Eiweifsumsatzes auf, wie er durch Arbeit allein niemals veranlafst wird. Geht der im Stickstoffgleichgewicht befindliche Hund von der Ruhe zur Arbeit über, ohne dafs eine Zulage von Fleisch gewährt wird, so nimmt das Thier zuerst rasch, dann immer langsamer von Tag zu Tag an Gewicht ab, bis es endlich ins Gleichgewicht kommt und die Arbeit, ohne weiter abzunehmen, Tag für Tag ausführt; dabei ist die Steigerung des Stickstoffumsatzes viel kleiner, als nach der Gröfse der Arbeit vorausgesetzt werden sollte; nur $^1/_5$ bis höchstens $^1/_2$ der zur Arbeit nöthigen Eiweifsmenge wird mehr zersetzt. Daraus folgt, dafs der Körper, sobald es zur Befriedigung des Bedürfnisses der Muskeln an Eiweifs fehlt, sofort an anderen Orten und zu anderen Stunden spart, d. h. sich anpafst, um der Lage gewachsen zu bleiben. Füttert man einen Hund neben Fett und Stärke mit der genügenden Menge Eiweifs, so wird im leben-

digen Körper nur das Eiweifs oxydirt, wird aber die Menge des bisher zugeführten Eiweifses herabgesetzt, so vollzieht sich, sobald Eiweifsmangel eintritt, sofort die Vertretung fast beliebig grofser Eiweifsmengen durch *Fett* oder *Kohlenhydrate.* Da der gröfste Theil des den Thieren in der Nahrung gelieferten Kraftvorrathes in Wärme übergeht, welche die chemischen Vorgänge in den lebenden Zellen ermöglicht, so mufs die Vertretung von Eiweifs durch Fett und Kohlenhydrat zunächst in der Wärmebildung gesucht werden; unwahrscheinlich und unerwiesen bleibt, ob eine eigentliche Lebensarbeit des Eiweifses auch von Fett ausgeführt werden kann. Die allgemein geglaubte Lehre, dafs bei Gegenwart einer genügenden Menge von Fett und Kohlenhydraten die *Muskelarbeit* keine Steigerung des *Stickstoffumsatzes* hervorbringt, beruht nach Pflüger's Untersuchungen auf Unwahrheit; wenn auch das Thier im Fett erstickt und wegen starker Fettablagerung während schwerer Arbeit sogar bedeutend an Gewicht zunimmt, wächst der Stickstoffumsatz zwar etwas weniger, aber ungefähr ebenso, als ob kein Fett vorhanden wäre. Nach Pflüger vollzieht sich volle Muskelarbeit bei Abwesenheit von Fett und Kohlenhydrat in vollendeter Kraft, und keine Muskelarbeit geschieht ohne *Eiweifszersetzung.* Welche Bedeutung die stickstofffreien Moleküle für die bei der Arbeitsleistung und bei Eiweifsmangel sich zersetzenden Eiweifsmoleküle haben, bleibt noch zu entscheiden. Das Nahrungsbedürfnifs eines gemästeten Thieres wird ausschliefslich durch sein Fleischgewicht bestimmt. Die stickstofffreien Bestandtheile des Thierleibes sind todter Stoff, nur das *Eiweifs* ist lebendig und vollzieht alle eigentliche Arbeit des Lebens.

Hanriot und Ch. Richet[1]) brachten Untersuchungen über den *respiratorischen Gasaustausch beim Menschen*, deren Ergebnisse Sie in folgenden Schlufssätzen zusammenfassen: 1. Die mittlere Ventilation beträgt 10 Liter Luft pro kg und Stunde, die producirte Kohlensäure 0,65 g, Verhältnifs dieser zu Sauerstoff[2]) 0,84, die Kohlensäure der ausgeathmeten Luft 3,5 Proc. 2. Alle diese

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 22, 495. — [2]) D. i. $CO_2 : O_2 = 0{,}84$.

Zahlen sind für die Jugend kleiner: 8,5 Liter Ventilation, 0,5 g Kohlensäure, respiratorischer Quotient 0,78, der procentuale Kohlensäuregehalt der Luft 3,25. 3. Während der Verdauung: 9,5 Liter Ventilation, 0,57 g Kohlensäure, Respirationsquotient 0,84, Kohlensäuregehalt 3,3 Proc. 4. Die Vermehrung der Ventilation während der Verdauung beträgt demnach rund 1 Liter pro Kilogramm und Stunde mit einer Kohlensäurevermehrung von 0,07 g. 5. Der respiratorische Quotient ist um so gröfser, je mehr Kohlehydrate in der Nahrung enthalten sind, er kann bei ausschliefslicher Zuckernahrung 1 überschreiten. 6. Fett und stickstoffhaltige Nahrungsmittel modificiren den respiratorischen Quotienten und die Ventilation nur wenig. 7. Nach einer gemischten oder aus Kohlehydraten zusammengesetzten Mahlzeit beginnt die vermehrte Kohlensäureausscheidnng und erhöhte Ventilation ungefähr 1 Stunde nach der Einnahme der Mahlzeit und erreicht ihr Maximum $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Stunden danach. 8. Eine lang fortgesetzte reichliche Ernährung, welche eine Mästung bedingt, macht, dafs selbst nach 48 stündigem Fasten in Folge der angehäuften Reservenahrung der minimale respiratorische Quotient 0,7 nicht erreicht wird. 9. Der respiratorische Quotient ist unter sonst gleichen Bedingungen um so gröfser, je gröfser die absolute Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure ist, d. h. der absorbirte Sauerstoff variirt weniger, als jene. 10. Einmal wurde nach 12 stündigem Hungern der respiratorische Quotient, die absolute Menge der ausgeschiedenen CO_2 und die Ventilation nur sehr wenig verringert gefunden. 11. Die Ventilation richtet sich streng nach der Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure, so dafs erstere näherungsweise die Mengen der in den Geweben producirten Kohlensäure anzeigt. 12. Sofern die Muskelarbeit grofs war, sieht man, dafs in den Experimenten, in denen die Kohlensäure wächst, die Ventilation schneller wächst, als die ausgeschiedene Säure und dafs diese viel schneller wächst, als Sauerstoff, dafs demnach die Regulation die Grenze überschreitet und einen Ueberschufs macht. 13. Daher die andere Consequenz, dafs die Ventilation vielmehr durch Kohlensäureüberschufs, also durch Sauerstoffmangel geregelt wird. 14. Das Minimum der Ventilation bei

einem normalen Erwachsenen während des Wachens ist 6,6 Liter und das Minimum der ausgeschiedenen Kohlensäure 0,425 g. 15. Der Einfluſs des Willens auf die Kohlensäureausscheidung (wenn man den mittelbaren Einfluſs durch die Muskelcontraction eliminirt) kann sich nur während einiger Minuten, 10 bis 20 Minuten höchstens, geltend machen. Nach dieser Zeit ist man gezwungen, zur Norm zurückzukommen, welcher auch der Respirationsrhythmus sein mag. 16. Es giebt eine tägliche Variation in der Intensität des respiratorischen Gasaustausches. Bei constanter Ernährung oder bei constantem Fasten wächst der Austausch von 8 Uhr morgens bis 5 Uhr abends und verringert sich von 5 Uhr abends bis 8 Uhr morgens. 17. *Glycerin* vermindert stark den respiratorischen Gasaustausch, *Chininsulfat* ebenso, nur schwächer; *Morphin* vermindert überdies die Ventilation, es vermindert den Austausch, aber es vermindert enorm die Lungenventilation, als ob es die Nervencentren für die Wirkung der Kohlensäure weniger empfindlich machte. 18. Kalte Bäder und niedere Temperatur vermehren den Austausch und die Ventilation. Diese Wirkung dauert bisweilen lange und setzt sich fort, selbst wenn das Individuum aus dem kalten Bade entfernt ist. 19. Wird Kohlensäure ins Rectum eingeführt, so wird sie rapid absorbirt unter Beschleunigung der Ventilation, und man findet sie vollständig in dem durch die Lungen exhalirten Gas. 20. Im Zustande der *hysterischen Lethargie* ist der Austausch vermindert, und die Empfindlichkeit der Nervencentren ist so abgeschwächt, daſs in einem bemerkenswerthen Falle in 36 Minuten eine Totalventilation von 4,72 Liter bei einer Frau von 56 kg stattfand. 21. Bei einem Individuum von 47 kg, welches 269 g Kohlenstoff pro Tag einführte, fand eine Elimination von 208 g durch die Lungen, nämlich 78 pro 100, durch Harn und Excremente 26 g, d. i. 10 auf 100 statt, und Fixation von 35 g täglich, d. i. 12 auf 100, was einer täglichen Gewichtszunahme von 300 g entspricht. Bei 230 g Kohlenstoff in der Nahrung betrug die Ausscheidung durch die Lungen 190 g, d. i. 82 Proc., die Excretion 26 g, d. i. 12 Proc., die Fixation 14 g, d. i. 6 Proc., welche einer täglichen Vermehrung des Gewichtes von 112 g entspricht. 22. Die *Muskelarbeit* ist unter allen physiologischen Bedingungen

jene, welche am meisten den respiratorischen Austausch modificirt; die Zahlen können bei energischer Arbeit verdoppelt, ja verdreifacht werden; am meisten wächst die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure; der absorbirte Sauerstoff etwas weniger. 23. Bei schwacher Arbeit compensirt die Ventilation genau den Ueberschufs in der Kohlensäureproduction, während bei starker Arbeit die Ventilation ungenügend ist, daher der Procentgehalt der ausgeathmeten Luft an Säure viel gröfser wird, als in der Norm. 24. Wenn dieses Verhältnifs 4,5 Proc. erreicht, so tritt schweres Athmen ein. 25. Ein liegendes Individuum ferner athmet weniger Kohlensäure aus, als ein sitzendes, dieses weniger als ein stehendes. 26. Die Ventilation richtet sich demnach genau nach der Arbeit und man kann 100 kgm Arbeit mit 11 Liter Luftüberschufs bewerthen. 27. Während der auf die Muskelcontractionen folgenden Ruhe besteht anfangs eine lebhaftere Ventilation zufolge der angehäuften Kohlensäure im Blute, danach eine verminderte, als ob die Nervencentren erschöpft und weniger empfindlich wären als während der Ruhe für den Reiz des mit Kohlensäure beladenen Blutes. 28. Für 100 kgm absorbiren wir 0,3 Liter Sauerstoff mehr und erzeugen 0,4 Liter Kohlensäure mehr. 29. Wenn man annimmt, dafs bei der Muskelcontraction Zucker verbrennt, findet man, dafs 0,8 Kohlensäure 800 kgm entsprechen, demnach ist das reelle Rendement $^1/_9$ des theoretischen. 30. Unter derselben Annahme nicht die producirte Kohlensäure, sondern den absorbirten Sauerstoff zur Basis genommen, finden wir eine Verbrennung, welche 645 kgm entspricht, mit einem reellen Rendement von $^1/_7$ des theoretischen. Man kann demnach annehmen, dafs die exacte Ziffer des Rendements der thierischen Maschine zwischen den Grenzen $^1/_7$ und $^1/_9$ liegt.

W. Marcet[1]) hat Untersuchungen über die *Sauerstoffabsorption* und *Kohlensäurebildung* sowohl bei der *gewöhnlichen Athmung* des Menschen, als auch bei der *Einathmung kohlensäurereicher Luft* angestellt; dieselben haben folgende Resultate geliefert: 1. Der Kohlensäure-, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 50, 58.

ausgeathmeten Luft ändert sich mit der zum Experiment verwendeten Person, aber in jedem Falle ändern sich die Verhältnisse eines jeden Gases nur wenig in dem Zeitraume von $4^1/_2$ Stunden nach dem Mittagsmahle. 2. Das Verhältnifs zwischen dem consumirten Sauerstoff und der erzeugten Kohlensäure wurde in 24 Versuchen mit zwei Personen im Mittel 0,871 gefunden. Jolyet, Bergonié und Sigalas[1]) fanden 0,868, Chapman und Brubacker[2]) für Kaninchen 0,90. 3. Das mittlere Volumen des in 1 Minute absorbirten Sauerstoffs war bei beiden Personen fast gleich, das Mittel von 24 Versuchen beträgt 34,3 ccm, d. i. 2,94 g pro Stunde. 4. Das mittlere Volumen des absorbirten Sauerstoffs im Verhältnifs zur eingeathmeten Luft war bei beiden dem Experimente unterzogenen Personen fast dasselbe und betrug 0,75 Proc.; Aehnliches gilt für das Verhältnifs des absorbirten zum eingeathmeten Sauerstoff. 5. Die mittlere Gewichtsmenge des in einer Stunde consumirten Sauerstoffs ändert sich mit der Person, sie betrug bei einem älteren Manne 20,81 g, bei einem jüngeren 26,09 g. Die für 1 kg Körpergewicht entfallenden Zahlen sind 0,355 g und 0,38 g. 6. Das Gewicht der in 1 Minute ausgeathmeten Kohlensäure ist bei dem jüngeren Manne erheblich gröfser und entspricht näherungsweise der verhältnifsmäfsig gesteigerten Consumtion des Sauerstoffs. Beim Einathmen einer Luft, welche 2,5 bis 4 Proc. Kohlensäure enthielt, ergaben sich folgende Resultate: 1. Der Sauerstoffgehalt der ausgeathmeten Luft ist etwas gröfser als beim gewöhnlichen Athmen. 2. Das Verhältnifs zwischen dem consumirten Sauerstoff und der producirten Kohlensäure ist viel kleiner als bei der gewöhnlichen Athmung. 3. Das Volumen des pro Minute absorbirten Sauerstoffs ist bedeutend erhöht. 4. Das Procentverhältnifs des aus der eingeathmeten Luft absorbirten Sauerstoffs ist erhöht; eine correspondirende Erhöhung wurde beobachtet für das Verhältnifs von absorbirtem zu eingeathmetem Sauerstoff. 5. Das Gewicht des vom Körper pro

---

[1]) Compt. rend. 105, 675; in den JB. f. 1887 nicht übergegangen. — [2]) Proc. Acad. of Natural Sciences of Philadelphia 1891.

Stunde consumirten Sauerstoffs ist beträchtlich erhöht. 6. Das Gewicht der pro Minute ausgeathmeten Kohlensäure ist wesentlich verringert. Beim Einathmen einer 2,5 bis 4 Proc. Kohlensäure enthaltenden Luft wird demnach mehr Sauerstoff consumirt und weniger Kohlensäure ausgeathmet, als beim gewöhnlichen Athmen. Es muſs daher im Blute eine beträchtliche Menge von Sauerstoff zurückbleiben, welche einen Ueberschuſs von Kohlensäure liefert.

W. Marcet[1]) hat Untersuchungen über die *Respiration des Menschen* in geschlossenem Gefäſse angestellt; dieselben haben Folgendes ergeben: 1. Beim Athmen im geschlossenen Gefäſse ist die in einer gegebenen Zeit ausgeathmete Kohlensäuremenge kleiner, als beim normalen Athmen. 2. Menschen, welche im geschlossenen Gefäſse am meisten Kohlensäure ausathmen, geben dieselbe auch bei dem normalen Athmen am meisten aus. 3. Wenn man im geschlossenen Gefäſse während fünf Minuten 35 Liter Luft athmet, so erfährt das Luftvolumen eine kleine Verminderung. 4. Wird unmittelbar nach dem Athmen im geschlossenen Gefäſse reine Luft geathmet, so ist sowohl das Volumen der ausgeathmeten Luft, als auch das Gewicht der Kohlensäure gröſser, als bei normalem Athmen. 5. Die in 4. erwähnten Zunahmen der ausgeathmeten Luft und Kohlensäure verschwinden durchschnittlich nach etwa fünf Minuten, später treten wieder normale Verhältnisse ein.

A. Loewy[2]) hat die *Wirkung ermüdender Muskelarbeit auf den respiratorischen Stoffwechsel* untersucht; Seine Schluſssätze sind folgende: 1. Während der Muskelarbeit laufen die Verbrennungsprocesse im Organismus in gleicher Weise wie in der Ruhe ab, so lange nicht aus irgend welchen Gründen der für die Arbeitsleistung nothwendige Sauerstoff in unzureichendem Maſse dem arbeitenden Muskel zugeführt wird. Dann ergeben sich Aenderungen im Stoffzerfall, die ihren Ausdruck in einem Ansteigen des respiratorischen Quotienten finden. 2. Da der Stoffverbrauch nicht direct von der äuſseren Arbeit, sondern von

[1]) Arch. ph. nat. [3] 26, 379. — [2]) Pflüger's Arch. Physiol. 49, 405.

der Gröfse der dafür aufgewendeten Muskelthätigkeit abhängig ist, so giebt es keine bestimmte Gröfse des Stoffverbrauches, die unter allen Umständen einer bestimmten Arbeitsgröfse entspräche. Unter günstigen äufseren Verhältnissen und bei leistungsfähigen Muskeln wird die Arbeit möglichst ökonomisch geleistet, unter ungünstigen Verhältnissen und bei eintretender Ermüdung nimmt der Stoffverbrauch zu und zwar in beiden Fällen vorzugsweise dadurch, dafs jetzt mehr und ungeeignetere Muskeln zur Arbeit herangezogen und so mehr Muskelthätigkeit für dieselbe Arbeit verbraucht wird, als zuvor. 3. Nach Beendigung jeder Arbeit bleiben die Stoffwechselvorgänge noch wenige Minuten hindurch erhöht, doch beträgt der Mehrzerfall in der ganzen der Arbeit folgenden Ruheperiode kaum so viel, wie der Verbrauch einer Arbeitsminute. Nur wenn starke Muskelermüdung bestand oder die Arbeit unter ungenügender Sauerstoffzufuhr geleistet wurde, können die Zersetzungsprocesse über längere Zeiträume erhöht bleiben. Das wechselnde Verhalten des respiratorischen Quotienten in der Nachwirkungsperiode beruht auf physikalischen Bedingungen.

A. Mallèvre[1]) hat den *Einflufs der Essigsäure auf den Gaswechsel* untersucht; die Versuche haben gelehrt, dafs die Essigsäure, welche ja als Gährungsproduct der Cellulose gleich der Buttersäure auftritt, zwar auch stickstofffreies Körpermaterial spart, dafs aber nur ein nicht näher bestimmter Theil ihrer Spannkraft dem Organismus nutzbar wird und dafs in dieser Hinsicht die Essigsäure unter der Buttersäure steht.

N. Zuntz[2]) knüpfte daran einige Bemerkungen über die *Verdauung und den Nährwerth der Cellulose.*

E. Livierato[3]) hat die *Schwankungen* der vom *Diabetiker ausgeschiedenen Kohlensäuremengen* bei wechselnder Diät und medicamentöser Behandlung bestimmt. Es fand bei gewöhnlicher Kost die ausgeathmete Kohlensäure um mehr als die Hälfte vermindert, bei ausschliefslicher Fleischdiät nahm in zwei Fällen

[1]) Pflüger's Arch. Physiol. 49, 460. — [2]) Daselbst, S. 477. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 124.

ihre Menge zu, die Zuckerausscheidung dagegen ab; bei gleichzeitigem Gebrauche von Natriumdicarbonat wuchs die Kohlensäureausscheidung, die *Glycosurie* nahm ab und das Körpergewicht hob sich. Die Menge der exspirirten Kohlensäure steht gewöhnlich im umgekehrten Verhältnisse zur Gröfse des Zuckergehaltes im Harne.

Ch. Richet[1]) hat Messungen der *respiratorischen Verbrennungen bei Vögeln* vorgenommen; Er erhielt folgende Mittelwerthe:

Species	Körpergewicht	Kohlensäure pro kg und Stunde	Respiratorischer Quotient
	kg	g	
Gans	2,975	1,490	0,80
Pute	2,650	1,319	0,71
Huhn	1,820	1,665	0,83
"	1,500	1,755	0,83
Ente	1,740	2,270	0,74
Taube	0,325	3,360	0,79
Distelfink	0,021	12,582	0,71

Der respiratorische Quotient der Vögel war im Mittel 0,775; Regnault und Reiset[2]) hatten 0,793 gefunden. Bei gleichem Gewicht schieden die Wasservögel durchschnittlich mehr Kohlensäure aus, als die Puten und Hühner. Auf die Einheit der Körperfläche (1000 cm²) kommen bei gröfseren Vögeln Kohlensäurewerthe zwischen 0,92 und 1,96, für kleinere Vögel ist dieser Werth bedeutend höher, eine durch die lebhaftere Bewegung derselben erklärte Thatsache. Schliefslich berechnet Richet die beim Fluge geleistete Arbeit.

Untersuchungen über die *Circulation während der Asphyxie durch Ertrinken* haben Brouardel und P. Loye[3]) ausgeführt. Das *arterielle Blut* Ertrunkener zeigt die für die Asphyxie charakteristische Abnahme des Sauerstoffgehaltes. Das in die Lungen eindringende Wasser geht in das Blut über, daher wurde die Zahl der rothen Blutkörperchen vermindert gefunden. Unmittelbar nach dem Tode war die respiratorische Capacität herabgesetzt, in einem Falle von 21 auf 14 Proc. Der feste Rück-

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 459. — [2]) JB. f. 1849, 514 ff. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 460.

stand des arteriellen Blutes betrug in einem Versuche vor dem Ertränken 19,06 g für 100 ccm, unmittelbar nach dem Tode im linken Herzen 9,48 g, im rechten 13,15 g. Das Blut der Vena portae war besonders wässerig, wohl in Folge Diffusion verschluckten Wassers aus dem Magen. Sogleich nach dem Tode findet man stets Gerinnsel sowohl im rechten, als im linken Herzen ertrunkener Thiere, die Gerinnsel lösen sich wieder in einigen Stunden, häufig auch erst später. Die gewöhnlich bei Ertrunkenen gefundene wässerige Beschaffenheit des Blutes ist eine secundäre Erscheinung.

Ch. Quinquaud[1]) bestimmte die *respiratorische Capacität der keimfreien Gewebe*; danach absorbiren 100 g bei 38° an *Sauerstoff*:

Muskel	23 ccm	Milz	8,0 ccm
Herz	21 „	Lunge	7,2 „
Gehirn	12 „	Fettgeschlage .	6,0 „
Leber	10 „	Knochen . . .	5,0 „
Niere	10 „	Blut	0,8 „

K. Klingenberg[2]) hat Studien über *Oxydationen aromatischer Substanzen im thierischen Organismus* veröffentlicht. Diese Oxydationen verlaufen nach den bisherigen Untersuchungen wie folgt: 1. Aromatische *Kohlenwasserstoffe* mit einer fetten Seitenkette werden meist so oxydirt, dafs die letztere durch Carboxyl ersetzt wird, z. B. *Toluol*, Mandelsäure, Zimmtsäure u. s. w. geben Benzoësäure, welche im Harn als solche oder als *Hippursäure* erscheint. Eine Ausnahme zeigt Phenylessigsäure, welche direct Phenacetursäure giebt. 2. Substituirte Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette geben substituirte Benzoësäuren oder Hippursäuren, zuweilen findet auch Oxydation durch Eintritt von Hydroxyl in den Benzolkern statt, wie z. B. beim o-Kresol. 3. Bei Kohlenwasserstoffen mit mehr als einer fetten Seitenkette am Benzolkern wird stets nur eine derselben zu Carboxyl oxydirt, z. B. wird aus *Xylol* Toluylsäure. 4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 465. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 39.

ohne Seitenketten werden zu Phenolen mit meist einer Hydroxylgruppe oxydirt; dasselbe Verhalten zeigen auch einige Kohlenwasserstoffe mit fetter Seitenkette, es liefern z. B. *Isopropylbenzol* und *Butylbenzol* nicht Benzoësäure, sondern die betreffenden Oxyverbindungen. Die Hydroxylderivate treten im Harn nicht frei, sondern als Aetherschwefelsäuren oder gepaarte Glycuronsäuren auf. Durch Spaltung der letzteren wurden zwei *isomere* Formen der *Glycuronsäure* erhalten, welche beide alkalische Kupferlösung reduciren, von denen die eine rechts, die andere links dreht. Gleichzeitige Paarung mit Schwefelsäure und Glycuronsäure (unter eventueller Oxydation) geben *Benzol*, *Monobrom-*, *Monoamidobenzol*, *Cymol*, *Phenol*, *Chlor- und Nitrophenole*, *Kresole*, *Thymol*, *Dioxybenzole*, *Anisol*, *Phenetol*, *Indol*, *o-Mononitrophenylpropiolsäure*. Versuche mit aromatischen Körpern, welche im Molekül mehr als einen Benzolkern enthalten, ergaben: 1. *Diphenyl* geht in *p-Oxydiphenyl* über. 2. *Benzidin* geht unverändert in den Harn über. 3. *p-Dibromdiphenyl* erleidet keine Oxydation. 4. *p-Monoamidodiphenyl* verwandelt das Hämoglobin in Methämoglobin und führt den Tod unter Erstickungserscheinungen herbei. 5. *Carbazol* wird zu *Oxycarbazol* oxydirt und als Aetherschwefelsäure im Harn ausgeschieden. 6. *Fluoren* wirkt nicht giftig, eine Vermehrung der Aetherschwefelsäuren trat hiermit nicht ein. 7. *Phenanthren* und *Phenanthrenchinon* bewirken eine Verminderung der normalen Aetherschwefelsäuren im Harn. 8. *Diphenylamin* wird zu *p-Oxydiphenylamin* oxydirt. 9. *Diphenylmethan* geht in *p-Oxydiphenylmethan* über. Diphenyl, Carbazol, Diphenylamin und Diphenylmethan aufserhalb des Thierkörpers mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas Natriumcarbonat zu oxydiren, gelang nicht, dagegen liefert Diphenylmethan beim Digeriren mit Kupferoxydul Oxydiphenylmethan. Als allgemeine Regel für die Hydroxylirung aromatischer Körper, sei es im Thierkörper oder aufserhalb desselben, ergiebt sich, dafs die eintretende Hydroxylgruppe bei einfach substituirten Körpern am leichtesten und meist ausschliefslich die p-Stellung zu der besetzten Stelle einnimmt. Ist die p-Stellung schon vertreten, so erfolgt im thierischen Organismus keine Hydroxylirung.

T. Araki[1]) hat Untersuchungen über die *Bildung von Milchsäure und Glycose im Organismus bei Sauerstoffmangel* angestellt. Die Versuche an Hunden, Kaninchen und Hühnern beweisen, dafs bei guter Ernährung, aber Respiriren in einer Atmosphäre mit vermindertem Sauerstoffgehalte, Milchsäure, Glycose und Albumin in den Harn übergehen. Weder vor dem Versuche, noch einige Zeit nach demselben fanden sich diese Stoffe im Harne. Trat der Tod der Versuchsthiere in Folge zu starker Sauerstoffverminderung oder durch besondere Zufälle ein, so fanden sich Zucker und Milchsäure im Blute. Es ist demnach als erwiesen anzusehen, dafs bei ungenügender Sauerstoffzufuhr zu den lebenden Organen die genannten Stoffe aus dem Blute in den Harn übergehen, und da das Blut im normalen Zustande nur Spuren von Milchsäure und Glycose enthält, so werden dieselben zweifellos in Folge des Sauerstoffmangels aus den Organen in das Blut und von diesem in den Harn überführt. Waren die Thiere krank oder seit einigen Tagen im Hungerzustande, so wurde bei Sauerstoffmangel wohl Milchsäure und Albumin, aber keine Glycose im Harn gefunden. Versuche mit *Kohlenoxyd* an Hunden, Kaninchen und Hühnern haben dieselben Verhältnisse ergeben, wie beim Respiriren einer sehr sauerstoffarmen Luft. Bei Vergiftung mit Curare und entsprechender künstlicher Respiration war bei den Hunden die Harnsecretion mangelhaft, im Blute fand sich Zucker und Milchsäure. Bei Fröschen wurde ebenso Glycose und Milchsäure gefunden. Bei *Strychnin*vergiftung von Fröschen liefs sich Glycose und Milchsäure im Harn nachweisen. In dem von Epileptikern bald nach dem Anfalle gelassenen Harne wurde Eiweifs und Milchsäure, aber kein Zucker gefunden. Nach *Morphin*eingabe findet sich im Harn der Versuchsthiere Zucker und Milchsäure, zweifellos in Folge von Sauerstoffmangel. Nach Vergiftung mit *Amylnitrit* ergeben sich bedeutende Mengen von Milchsäure im Harne der Versuchskaninchen, kein Eiweifs, Zucker nur bei guter Ernährung. Das *Cocaïn* wirkt in Bezug auf Milchsäure- und Zuckerausscheidung ähnlich dem Morphin. Es ist

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 335, 546.

demnach, so gut es eben durch Versuche am lebenden Thiere möglich ist, nachgewiesen, dafs bei Sauerstoffmangel Milchsäure relativ reichlich im Blute vorhanden ist und in nicht geringer Menge in den Harn übertritt. Entsprechend diesem Uebergang von Säure in den Urin ist in diesem auch eine Zunahme von Ammoniak zu finden. Während der Einwirkung des Sauerstoffmangels ist bei den Versuchsthieren Abnahme der Körpertemperatur zu beobachten. Die bei Sauerstoffmangel in den Harn übergehende Milchsäure dürfte in den Muskeln entstanden sein, ein Theil könnte jedoch auch in anderen Organen sich bilden. Was den Uebergang von Zucker in den Harn bei Sauerstoffmangel anlangt, so erfolgt derselbe nur bei wohlgenährten Thieren; diese *Glycosurie* scheint demnach im Zusammenhange zu stehen mit dem reichlichen Gehalt der Leber und anderer Organe an Glycogen. Man kann den *Zucker* als ein Zwischenproduct der Milchsäurebildung aus *Glycogen* ansehen, es kann aber auch der erstere in der Leber, letztere Säure dagegen in den Muskeln und anderen Organen entstehen. Eine Entscheidung über die genetische Stellung der Milchsäure zum Zucker lassen die angestellten Versuche nicht zu, jedoch läfst sich aus ihnen ersehen, dafs die Ausscheidung der Milchsäure durch die Nieren schon bei geringerem Sauerstoffmangel erfolgt, als diejenige des Zuckers. Dafs ferner der Harn bei Sauerstoffmangel coagulirbare Eiweifsstoffe enthält, ist auch schon durch frühere Untersuchungen nachgewiesen worden.

H. Zillessen[1]) hat Versuche über die *Bildung von Milchsäure und Glycose in den Organen bei gestörter Circulation* und bei der *Blausäurevergiftung* angestellt, welche zu folgenden Resultaten geführt haben: 1. Bei künstlicher Absperrung der Sauerstoffzufuhr zu *Muskel* und *Leber* wird in diesen Organen während des Lebens Milchsäure in vermehrter Menge gebildet. 2. Der verminderte Alkalescenzgehalt des *Blutes* bei der Blausäurevergiftung ist durch das vermehrte Auftreten von Milchsäure im Blute bedingt. 3. Der *Zucker*gehalt des Blutes ist bei der Blau-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 387.

säurevergiftung etwas erhöht. 4. Die Verschiedenheit der Blausäurewirkung auf die Verfärbung des Venenblutes bei Warm- und Kaltblütern beruht auf dem Unterschied der Bluttemperatur.

Walther[1]) hat Versuche über die *Synthese von Fett aus Fettsäuren im Organismus*[2]) angestellt. Die Lymphe von Hunden, die mit einem Gemisch von Eiweifs, Stärke und Fettsäuren gefüttert waren, enthielt sehr wenig von letzteren und verhältnifsmäfsig viel neutrale Fette, dagegen fand sich die Lymphe hungernder oder nur mit Eiweifs und Stärke gefütterter Thiere sowohl arm an Fettsäuren als auch Fetten, die zu bedeutender Höhe anwachsen, nachdem man zu der Nahrung der Thiere Fettsäuren gesetzt hat, während die Menge der Fettsäuren in der Lymphe dadurch fast keine Veränderung erleidet. Man kann also behaupten, dafs fast alles neutrale Fett, das man in der Lymphe findet, synthetisch aus den Fettsäuren entsteht. Was den Ort der Bildung des Fettes aus den Fettsäuren betrifft, so ergaben Untersuchungen, dafs die Fettsäuren im Magen keine Veränderungen erleiden, dagegen fand sich im Darme immer eine beträchtliche Menge von Neutralfett vor. Der Darm vermag demnach Fett zu emulgiren, zu spalten und zu verseifen sowie synthetisch aus Fettsäuren aufzubauen. Walther ist auf Grund eines Versuches, bei dem das Darmfett dargestellt und näher untersucht wurde, der Ansicht, dafs die Fettsäuren im Darme eine noch nicht genau bekannte chemische Modification erleiden, bevor sie in Fett übergehen, und dafs dieser Uebergang in einem gewissen Zusammenhange mit dem Lecithin steht.

E. Salkowski[3]) hat einen Vortrag über *fermentative Processe in den Geweben* gehalten, in welchem aufser den Resultaten früherer Untersuchungen[4]) noch Folgendes mitgetheilt wird: Wird amylumfreie Prefs*hefe* einige Tage mit Chloroformwasser digerirt, so tritt nicht Selbstgährung ein, sondern es entsteht eine ansehnliche Menge eines gährungsfähigen, linksdrehenden Zuckers, wahrscheinlich Lävulose. Die Quellen dieses Zuckers

[1]) Chem. Centr. 1891a, 189. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2226. — [3]) Chem. Centr. 1891a, 223; Ber. 1891, 783. — [4]) JB. f. 1890, 2266.

sind die Kohlehydrate der Hefe, *Hefegummi*, *Hefecellulose* und ein glycogenartiger Körper. Die Hefecellulose ist von der gewöhnlichen Cellulose verschieden; wird erstere anhaltend mit Wasser gekocht, so geht sie theilweise in Lösung, aus dieser fällt Alkohol sodann einen dem thierischen Glycogen ähnlichen Körper.

A. Fokker[1]) bespricht die *Wirkung des Chloroforms auf das Protoplasma*. Die Gegenwart dieses Körpers verzögert die Wirkung gelöster Fermente, die Bildung von Acidalbumin bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Eiweifskörper, sowie die Auflösung von coagulirtem Hühnereiweifs in 1 procentiger Salzsäure bei 100°. Es wird aus den Versuchen gefolgert, dafs ein Unterschied in der Wirkung des Chloroforms auf Protoplasma und Enzyme nicht besteht und dafs E. Salkowski's[2]) Angaben unrichtig sind.

E. Salkowski[3]) erwidert, dafs Er den Einflufs des *Chloroforms* auf die *Enzym*wirkung schon gefunden und die ursprüngliche, nicht ganz correcte Angabe berichtigt habe. Dennoch ist das Chloroform ein vortreffliches Mittel zur Unterscheidung von Protoplasma- und Enzymwirkung.

F. Hoffmeister[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über die *Wirkung der Salze* fortgesetzt und nun die *Quellungsvorgänge*, insbesondere auch die Betheiligung gelöster Stoffe an denselben behandelt.

C. Chabrié[6]) hat einen Beitrag zur Lehre von der *Function der Niere* geliefert. Er unterwarf *Blutserum* der Dialyse durch eine thierische Membran und constatirte, dafs die Chloride, Phosphate und der Harnstoff rasch durchgingen, das Eiweifs dagegen gar nicht; demnach functionirte der Dialysator wie die gesunde Niere. Ferner filtrirte Er Blut durch poröses Porcellan; der erste Theil des Filtrates enthielt reichlich Chloride, aber kein Eiweifs, dann folgte ein eiweifshaltiges und endlich ein hämo-

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 262. — [2]) JB. f. 1890, 2266. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 262. — [4]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 27, 395; 28, 210; Ann. Phys. Beibl. 15, 697. — [5]) JB. f. 1890, 2277. — [6]) Compt. rend. 113, 600.

globinhaltiges Filtrat; desgleichen filtrirte Er einen eiweifshaltigen *Harn* durch Porcellan, das erste Filtrat war reich an Harnstoff, arm an Eiweifs, die zweite Portion des Filtrates enthielt schon mehr Eiweifs. Demnach gehen die Körper mit kleinem Molekulargewicht rasch, jene mit grofsem dagegen nur langsam durch das poröse Porcellan. Dieses Resultat dürfte bei der Erklärung der Nierenfunction von Bedeutung sein.

W. Maxwell[1]) hat bei Untersuchungen über die *biologische Function der Lecithine* nachgewiesen, dafs der Phosphor, welcher im Hühnerei in organischer Verbindung als Lecithin enthalten ist, während des Brütens reorganisirt wird und dann in Form des mineralischen *Phosphates* im Knochen des Hühnchens erscheint.

Rubner[2]) behandelte die *Beziehungen der atmosphärischen Feuchtigkeit zur Wasserdampfabgabe des Organismus*, ferner die *Abhängigkeit der Stoffzersetzung* im letzteren von der Schwankung der *Luftfeuchtigkeit*[3]), endlich die *thermischen Wirkungen der Luftfeuchtigkeit*[3]).

Hultgren und Landagren[4]) haben Untersuchungen über die *Ernährung bei frei gewählter Kost* angestellt. Die Kost von sechs Individuen bestand aus Weifsbrot und Schwarzbrot, Milch, Fleisch, Fisch, Wildpret, Butter, Sahne, Eier, Bier und Wein. Die tägliche Kost auf Wärmewerthe berechnet ergab für die sechs Individuen, welche 61, 60, 68, 79, 72, 96 kg betrug, 2800, 2910, 3010, 3070, 3370, 3200 Cal., oder pro Kilogramm Körpergewicht 46, 49, 44, 39, 47, 33 Cal. Das Verhältnifs von *Eiweifs* zu *Fett* + *Kohlenhydraten* schwankte bei den sechs Personen nur innerhalb enger Grenzen, während sich die aufgenommene Nahrung in Bezug auf den Gehalt an Eiweifs, Kohlehydraten und Fett innerhalb sehr weiter Grenzen sogar bei derselben Person von Tag zu Tag bewegte. Das Eiweifs war an dem Gesammtwärmewerth der Nahrung bei den sechs Individuen mit 20, 18, 18, 18, 20, 19 Proc. betheiligt, obwohl die gesammte Menge an aufge-

---

1) Am. Chem. J. 13, 428; Chem. News 64, 69. — 2) Chem. Centr. 1891 a, 38. — 3) Daselbst, S. 103. — 4) Biederm. Centr. 1891, 180.

nommenem Eiweifs 116, 102, 121, 135, 163, 137 g pro Tag betrug. Durch den Harn wurden ausgeschieden 16,3, 12,3, 18, 19,1, 23,6, 19,2 g Stickstoff. Von dem aufgenommenen Wasser erschienen bei allen sechs Personen rund 10 Proc. im Harn wieder.

Studemund[1]) hat Untersuchungen über den *Eiweifsbedarf des gesunden Menschen* ausgeführt. Um die Verschiedenheit der Umstände zu vermeiden, unter denen frühere Forscher gearbeitet haben, und um eine genaue Controle üben zu können, wählte Er zu seinen Versuchen 47 Rekruten aus, deren jeder täglich im Durchschnitte 113 g Eiweifs, 54,3 g Fett, 551,8 g Kohlehydrate erhielt. In der Versuchsdauer von 92 Tagen hatte der einzelne Mann im Durchschnitte um 3,5 kg an Körpergewicht zugenommen, d. i. 38 g pro Tag. Setzt man diese Gewichtszunahme auf Rechnung der Muskelsubstanz, so mufs bei der Berechnung des durchschnittlichen täglichen Eiweifsverbrauches 20 Proc. davon, d. i. 7,6 g pro Kopf und Tag, abgerechnet werden, die angesetzt sind. Man erhält demnach als Durchschnittswerth des Verbrauches an Nährmaterial pro Kopf und Tag 105,4 g Eiweifs, 54,3 g *Fett*, sowie 551,8 g *Kohlenhydrate*.

O. Hagemann[2]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des *Eiweifsumsatzes im thierischen Organismus* geliefert, indem Er diesen Umsatz während der Schwangerschaft und der Lactation bei Hündinnen studirte. Die Versuchsthiere, welche ein reichliches Futter mit viel Eiweifs erhielten, nahmen an Körpergewicht zu und hatten einen täglichen Stickstoffansatz von 0,57 resp. 0,627 g. Sobald aber Brunst eingetreten war und Befruchtung stattgefunden hatte, wonach doch immer eine, wenn auch im Anfange nur geringe Menge Eiweifs für den wachsenden Uterus und die Embryoanlage in Anspruch genommen werden mufste, hielt sich der Eiweifsumsatz nicht nur nicht auf der früheren Höhe, sondern er stieg so stark an, dafs das Thier 0,376 g resp. 0,519 g Stickstoff mehr mit dem Harne ausschied, als es aus der Nahrung resorbirte, so dafs der eigentliche Körper des Mutter-

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 885. — [2]) Landw. Jahrb. 20, 261.

thieres nach doppelter Richtung an Stickstoff, also an Eiweifs verarmte. Diese Eiweifszerstörung im Körper hielt bis zur Mitte der Schwangerschaft an, dann aber wurde die Ordinate der Stickstoffansatzcurve positiv. Gegen Ende der Schwangerschaft fand sich viel Stickstoff zurückgehalten. Für die nun folgende vierwöchentliche Secretion der Milch hinterblieb nicht minder viel Stickstoff. Nach Entfernung des Jungen trat in wenigen Tagen sexuelle Ruhe ein. In der Nachperiode wurde erheblich Stickstoff angesetzt, denn der Körper war an Eiweifs verarmt. Die Bildung der Föten hat, wie die Rechnung ergiebt, trotz der reichlichen Nahrung unter Eiweifsverlust des Mutterthieres stattgefunden. Während der Lactation ist relativ mehr Eiweifs zersetzt worden, als der Ernährung entsprach, es mufs also während der Lactation ein besonderes, den Eiweifszerfall steigerndes Moment mitwirken. Dieses Moment dürfte darin begründet sein, dafs die thierischen Zellen nicht im Stande sind, Eiweifs synthetisch aufzubauen, ja sie sind nicht einmal im Stande, eine Art der Eiweifskörper ohne Verlust an Stickstoff in eine andere Art überzuführen. Könnten sie Synthesen von Eiweifs vornehmen, so würden sie es wohl sicher unter diesen in den Versuchen dargelegten Bedingungen thun. So aber müssen wir annehmen, dafs bei der *Umwandlung von Eiweifs* des Mutterthieres in Organeiweifs des Uterus und der Föten, sowie in die Eiweifskörper der Milch, stickstoffhaltige Atomgruppen des Eiweifses ihren specifischen Charakter verlieren, sich derartig umlagern, dafs sie in das neue Eiweifsmolekül nicht wieder aufgenommen werden können und mit dem Harn ausgeschieden werden müssen.

J. Mauthner[1]) hat den *Einflufs des Asparagins auf den Eiweifsumsatz* beim Fleischfresser untersucht. Es ergab sich, dafs dieser Einflufs jedenfalls nur ein sehr geringfügiger ist.

F. Hirschfeld[2]) hat an Sich selbst Versuche über den *Einflufs erhöhter Muskelthätigkeit auf den Eiweifsstoffwechsel* angestellt. Er bestimmte erstens bei einer eiweifsreichen gemischten Kost, die 162 g Eiweifs, 167 g Fett und 327 g Kohlenhydrate ent-

[1]) Zeitschr. Biol. 28, 507. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 519.

hielt, zweitens bei einer analogen eiweifsarmen Kost mit 37 bis 43 g Eiweifs, 164 bis 183 g Fett und 379 bis 408 g Kohlenhydraten die tägliche Stickstoffausscheidung. Die erhöhte Muskelthätigkeit verschaffte Er Sich dadurch, dafs Er an je einem der drei bis vier Versuchstage in jeder Kostperiode sechs Stunden lang kräftig hantelte, dann 400 bis 500 m stieg und schnell ging. Diese Versuche haben ergeben, dafs bei ausreichender Ernährung (52 Cal. pro Kilogramm) der Eiweifszerfall durch die Muskelthätigkeit nicht gesteigert wird, gleichgültig, ob die Nahrung eiweifsreich oder eiweifsarm ist. Ist die letztere aber unzureichend (20 Cal. pro Kilogramm), so tritt erhöhter Eiweifszerfall ein. Hirschfeld büfste bei solcher Kost an drei auf einander folgenden Ruhetagen 1,5, 2,1, 4,6 g Stickstoff an Seinem Körper ein, an drei Arbeitstagen bei der gleichen Kost 2,1, 5,1, 6 g Stickstoff. Demnach wird bei ungenügender Ernährung durch Muskelarbeit der Eiweifszerfall beim Menschen beträchtlich gesteigert. Hierdurch lassen sich auch die Versuche Argutinsky's[1]) erklären, der bei unzureichender Ernährung nach Muskelarbeit eine Steigerung des Eiweifszerfalles fand.

G. Katzenstein[2]) fafste die Ergebnisse Seiner[3]) Untersuchungen über die *Einwirkung der Muskelthätigkeit auf den Stoffverbrauch des Menschen* folgendermafsen zusammen: 1. Die mit den Armen durch Raddrehen geleistete Arbeit erfordert einen höheren Stoffwechsel als die durch Gehen und Steigen geleistete. 2. Der *Sauerstoff*verbrauch für die Einheit nutzbarer Arbeit ist für geringe Arbeit etwas gröfser als für stärkere. 3. Sauerstoffverbrauch und *Kohlensäure*production wachsen unter normalen Verhältnissen in gleicher Weise bei der Arbeit, so dafs der respiratorische Quotient im Wesentlichen unverändert bleibt, so lange keine störenden Momente eintreten. 4. Nur in den unmittelbar der Arbeit nachfolgenden Minuten steigt der respiratorische Quotient stärker und überschreitet dann mitunter die Einheit. 5. Der Sauerstoffverbrauch für den horizontalen

---

[1]) JB. f. 1890, 2224. — [2]) Pflüger's Arch. Physiol. 49, 330. — [3]) Vgl. JB. f. 1890, 2220.

Gang beträgt pro Kilogramm Körpergewicht und Minute in maximo 0,1682 ccm, in minimo 0,0858 ccm. 6. Der Sauerstoffverbrauch pro Kilogramm mechanischer Arbeit beträgt, wenn diese geleistet wird, a) durch Steigen: in maximo 1,5036 ccm, in minimo 1,1871 ccm, b) durch Dreharbeit: im Mittel 1,957 ccm.

Hähner und E. Pfeiffer[1]) haben einen Beitrag zur Frage nach den *Mengen der zur Säuglingsernährung nothwendigen Nährstoffe* geliefert, indem Sie an einem Kinde die tägliche Gewichtszunahme und die genossene *Milch*menge bestimmten und viermal die Muttermilch analysirten. Die Milchanalysen ergaben folgende Resultate:

Milch der	Eiweifs	Fett	Zucker	Salze
2. Woche	2,081	2,578	6,532	0,224 Proc.
4. „	2,052	2,610	4,694	0,212 „
7. „	2,341	2,682	6,110	0,212 „
23. „	1,168	4,753	6,996	0,191 „

Das Kind nahm von der 1. bis 4. Woche um 10 bis 19,4 Proc. seines Körpergewichtes zu, dann von der 4. bis 10. Woche auf 13 Proc. ab und von der 10. bis zur 23. Woche auf 15,5 Proc. zu.

H. Keller[2]) hat den *Einflufs der Sool- und Süfswasserbäder auf den Stoffwechsel* untersucht.

L. Graffenberger[3]) hat Versuche zur Feststellung des zeitlichen Ablaufes der *Zersetzung von Fibrin, Leim, Pepton und Asparagin im menschlichen Organismus* angestellt. Von Fibrin, Leim und Asparagin kommt die Hauptmenge (etwa 80 Proc.) in den ersten 10 Stunden zur Ausscheidung, vom Pepton (Kemmerich's Fleischpepton) wurden in den ersten 10 Stunden nur etwa 40 Proc. zur Ausscheidung gebracht.

G. Lusk[4]) hat den Einflufs der *Kohlenhydrate* auf den *Eiweifszerfall* untersucht, und zwar hat Er Versuche an Sich selbst angestellt. Bei einer aus 50 g Fett, 357 g Kohlenhydraten und 128 g Eiweifs bestehenden Nahrung war Stickstoffgleichgewicht vorhanden; bei Ausfall der Kohlenhydrate, sonst aber

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 340. — [2]) Daselbst 1891 b, 124. — [3]) Zeitschr. Biol. 28, 318. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 976.

gleicher Nahrung, wurden 44,8 g Eiweifs mehr zersetzt; nach Einnahme von 50 g Fett, 357 g Kohlenhydraten und 57,6 g Eiweifs dagegen 27,07 g an letzterem mehr zersetzt; nach Ausfall der Kohlenhydrate sogar 49,72 g desselben. Bei gleicher Nahrung wird von einem Diabetiker mehr Eiweifs und Fett zersetzt als von einem gesunden Menschen, weil die Kohlenhydrate beim Patienten nicht ausgenutzt werden und für dieselben eine äquivalente Fettmenge zersetzt wird. In der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureausscheidung besteht kein wesentlicher Unterschied.

H. Wicke[1]) hat Untersuchungen über die *hygienische Bedeutung der Decortication des Getreides* angestellt, aus denen Folgendes hervorgeht: Derjenige, welcher nicht decorticirtes Getreide resp. *Brot* geniefst, giebt nicht nur die 5 Proc. Kleienabfall und Schalen (welche beim Decorticiren sich ergeben und welche er mehr geniefst, als Jemand, der Brot aus entschältem Korn ifst) ganz unverwerthet aus dem Darmcanal ab, sondern schädigt sich auch dadurch, dafs die mitgenossenen spitzen und unverdaulichen Hülsen die Resorption der übrigen Nahrungsstoffe verhindern. Er verliert nicht weniger als 9 Proc. an der Resorbirbarkeit aller Theile, über $^1/_5$ des an sich in Vegetabilien resorbirbaren Eiweifses, $^1/_4$ des Fettes und 4 Proc. der Stärke. Hieraus erklärt sich die schlechte Ausnutzung des *Pumpernickels* und Schrotbrotes. Die Ausführung der Decortication ist nationalökonomisch entschieden vortheilhaft und empfehlenswerth, namentlich für solche Gegenden, in denen herkömmlicher Weise Brot aus ganzem Korn consumirt wird. Wicke theilt Versuche von Rubner mit, welche ergaben, dafs die feste, äufsere Cellulosehülle des Getreides schwerer verdaulich ist als die innere und sich überhaupt nicht zur Vermahlung in Mehl eignet. Die Ausnutzung des Brotes ist von seinem Cellulosegehalt und der physikalischen Form der Holzfaser abhängig. Die Cellulose bestimmt schon in geringen Mengen den Modus der Ausnutzung des Brotes, doch ist diese nicht proportional dem Gehalt an jener.

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 106.

Rubner[1]) corrigirte die von Wicke (siehe das vorausgehende Referat) bei der Berechnung des *Eiweifsverlustes* erhaltenen Zahlen, wie folgt:

	Stickstoff	Fett	Kohlenhydrate
100 Thle. decort. *Brot* liefern 13,11 Koth mit	0,67	1,26	5,91
100 Thle. nicht decort. Brot liefern 20,9 Koth mit	0,88	1,75	10,41

100 Thle. nicht decorticirten Mehles bestehen aus 95 Thln. decorticirten Mehles und 5 Thln. Abfällen. Nimmt man an, dafs vom letzteren 5 Proc. unverändert abgingen, so hat man:

	Stickstoff	Fett	Kohlenhydrate
95 Thle. decort. Brot liefern 12,4 Koth mit	0,63	1,15	5,59
5 Thle. Abfälle bestehen aus	0,08	0,09	3,6
Somit sollte nicht decort. Brot liefern höchstens	0,71	1,24	9,28
Es wurde aber gefunden	0,88	1,75	10,55

Demnach werden nicht nur alle Bestandtheile der Kleie mitgerissen, sondern auch noch von den sonst reducirbaren Substanzen (Eiweifs, Stärke) mehr ausgeschieden und mehr in Aether Lösliches erzeugt (offenbar durch Gährung).

N. Zuntz und A. Magnus-Levy[2]) haben Beiträge zur Kenntnifs der *Verdaulichkeit und des Nährwerthes des Brotes* geliefert. Sie fassen das Ergebnifs Ihrer Arbeit, wie folgt, zusammen: 1. Auch sehr eiweifsarme Kost wird vom menschlichen Darmcanal so gut ausgenutzt, dafs wir im Zusatz von Stärkemehl zu Brot keine Schädigung der Nährwirkung desselben erkennen können. Dafs man trotzdem mit Beschränkung des Eiweifsgehaltes der Nahrung nicht zu weit gehen darf, lehren die Versuche von Munk und Rosenheim. 2. Es wurde kein schädlicher Einflufs des *Alkohols* (60 g) auf die Verdauung beobachtet. 3. Bei Ernährung mit *Weizenbrot* und Butter bewirkt die Verdauungsarbeit als solche einen Sauerstoffverbrauch gleich wenigstens 10 Proc. des Ruhewerthes, d. h. mehr, als 5 Proc. des

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 764. — [2]) Pflüger's Arch. Physiol. 49, 438.

gesammten Nährstoffbedarfes eines mäfsig arbeitenden Menschen werden für die Assimilation einer derartigen Nahrung verwendet.

F. Strafsmann[1]) hat Untersuchungen über den *Nährwerth* und die *Ausscheidung des Alkohols* angestellt, welche folgende Resultate ergaben: 1. Die mit Alkoholzusatz gefütterten Versuchsthiere erlangten einen bedeutend gröfseren Fettgehalt, als die ohne Alkohol genährten Controlthiere. 2. Von dem genossenen Alkohol werden vom Menschen ungefähr 5 bis 6 Proc. durch die Lungen ausgeschieden; 3. durch den Harn jedoch im Durchschnitte nur 1,7 Proc. des Alkohols zur Abscheidung gebracht. 4. Der weit überwiegende Theil des genossenen Alkohols wird im Körper verbrannt und es sprechen somit alle Thatsachen dafür, dafs derselbe in geringen Dosen wie ein Nährmittel sich verhält; unter gewöhnlichen Umständen dürften von dem eingeführten Alkohol 90 Proc. dem Körper zu Gute kommen.

G. Politis[2]) hat Versuche über die Bedeutung des *Asparagins als Nahrungsstoff* angestellt, welche Folgendes ergaben: 1. Die Ratten können mit einem Gemisch aus Eiweifs, Fett, Stärkemehl und Fleischextract ohne oder mit Zusatz von Asparagin sich dauernd auf ihrem stofflichen Zustande erhalten und auch einen beträchtlichen Ansatz von Körpersubstanz bewirken. 2. Zufuhr von stickstofffreien Stoffen, Fett und Stärkemehl mit Fleischextract bringt eine schliefslich zum Tode führende Gewichtsabnahme der Ratten hervor; Zusatz von Asparagin ändert an der Zeit des Hungertodes nichts Wesentliches, es übt daher das Asparagin in den gegebenen Mengen bei den omnivoren Ratten keinen erheblichen Einflufs auf den *Eiweifs*zerfall aus.

R. Neumeister[3]) bespricht die Physiologie der *Eiweifsresorption* und die Lehre von den Peptonen. Aus vielen Versuchen geht hervor, dafs gewisse Eiweifskörper ohne Uebergang in Albumosen oder Peptone, also direct als solche resorbirt werden, die Verdauungssäfte wirken in diesem Falle einfach als Lösungsmittel; indessen werden manche von den genuïnen Eiweifs-

---

1) Pflüger's Arch. Physiol. 49, 315. — 2) Zeitschr. Biol. 28, 492. — 3) Chem. Centr. 1891 a, 97.

körpern, wie *Caseïn* und *Hämoglobin*, von diesen Säften nicht einfach gelöst, sondern verändert. Bringt man diese letzteren Eiweifsstoffe direct in die Blutbahn, so verhalten sie sich wie Fremdkörper und werden im Harn ausgeschieden, dagegen werden die nicht zusammengesetzten genuïnen, sowie die denaturirten Eiweifskörper in der Blutbahn vertragen, ohne dafs Albuminurie erfolgt; eine Ausnahme von den letzteren bildet das *Hühnereiweifs*, welches indessen, wenn es durch Magensaft denaturirt wird, nach der Einspritzung in die Blutbahn reichlich assimilirt wird. Es werden also bei directer Einführung der Eiweifskörper in die Blutbahn diejenigen assimilirt, welche, auf normalem Wege in die Säftemasse gelangend, denselben auch beschreiten können, ohne digestiven Processen zu erliegen, dagegen entledigt sich die Säftemasse derjenigen Fremdkörper, welche diesen Weg ohne Umsetzungen nicht zurücklegen können. Die *Peptone* der Magenverdauung, die *Deuteroalbumosen*, das *Pankreaspepton*, ferner die *Heteroalbumosen* und das *Atmidalbumin* gehören nicht zu den direct assimilirbaren Eiweifskörpern, sondern werden durch die Niere ausgeschieden, sie dürften daher während der Resorption eine Veränderung erfahren und nicht als solche in die Säftemasse eintreten. Bei Berührung mit der Darmwand erleiden die Peptone und die Deuteroalbumosen diese tiefgreifende Veränderung ihres chemischen Charakters, ebenso bei Berührung mit Kaninchenleber, nicht so mit Hundeleber. Zweifellos erleiden die Peptone während der normalen Resorption eine eigenthümliche Veränderung, in Folge deren sie als solche nicht in die allgemeine Säftemasse gelangen, und man kommt auch immer mehr davon zurück, Peptone in allen möglichen Organen und thierischen Flüssigkeiten zu vermuthen. Auch für das Vorkommen der Peptone in Embryonalzellen hat Neumeister bei Seinen Untersuchungen keine Anhaltspunkte gefunden.

A. Stutzer[1]) hat Versuche über die *Einwirkung* verschiedener *organischer Säuren* bei der *Verdauung der Eiweifsstoffe* angestellt, welche ergaben, dafs die *Milchsäure*, *Aepfelsäure*, *Weinsäure* und

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 38, 257.

Citronensäure einen hohen Werth für die Verdauung besitzen, gering ist dieser Werth für *Essigsäure*, unerwartet hoch der für *Ameisensäure.*

Derselbe[1]) hat die *Wirkungen des Kochsalzes bei der Verdauung* experimentell geprüft, dabei wurde aufs Neue der hohe Werth dieses Körpers bei der Verdauung, namentlich bei schwächerem Säuregehalte der Magenschleimhäute, nachgewiesen.

Derselbe[2]) hat die *Veränderungen bezüglich der Verdaulichkeit der Eiweifsstoffe durch Erwärmen der Nahrungs- und Futtermittel* untersucht. Die Ergebnisse sind folgende: 1. Die Eiweifsstoffe der *Erdnufskuchen* werden durch trockene und feuchte Wärme in Wasser schwerer löslich. 2. Stark verdünnte Salzsäure bleibt für die Löslichkeit der Eiweifsstoffe fast wirkungslos, wenn die Erdnufskuchen zuvor mit Wasser gekocht werden; trockene Wärme wirkte nicht störend ein. 3. In saurem Magensaft waren die Eiweifsstoffe des feucht oder trocken erhitzten Erdnufskuchens weniger löslich, als die des unveränderten Nahrungsmittels. Demnach werden die Eiweifsstoffe vegetabilischer Substanzen durch Kochen mit Wasser oder auch durch trockene Wärme schwerer verdaulich.

A. Stutzer[3]) hat untersucht, *ob die Gegenwart mäfsiger Mengen von Fett oder von fettem Oele einen hindernden Einflufs auf die Verdaulichkeit der Eiweifsstoffe durch Magensaft ausüben.* Die bezüglichen Versuche haben ergeben, dafs das Fett der lösenden Wirkung des Wassers und der Salzsäure geringe Hindernisse in den Weg legt; dagegen sind die Unterschiede zwischen den mit entfetteten und nicht entfetteten Futtermitteln angestellten Versuchen bei der Einwirkung von saurem Magensaft so gering, dafs dieselben innerhalb der zulässigen Beobachtungsfehler liegen.

Arthaud und Butte[4]) haben Untersuchungen über den *Stoffwechsel der Leber* angestellt; Sie verglichen die *Zucker*bildung in Leberstücken, die sofort nach dem Tode des Versuchsthieres

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 38, 262. — [2]) Daselbst, S. 267. — [3]) Daselbst, S. 277. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 463.

möglichst entblutet in Sauerstoff oder in Kohlensäure eingebracht wurden. In den ersten zwei Stunden besteht kein deutlicher Unterschied, nach sechs Stunden war stets eine erheblich gröfsere Zuckermenge im Sauerstoff gebildet worden. Glycogenbestimmungen ergaben, dafs der Schwund des *Glycogens* schneller im Sauerstoff, als in der Kohlensäure vor sich geht. Demnach wird der Activität der Circulation in der Leber ein die Zuckerbildung begünstigender Einflufs zugeschrieben.

A. Heffter[1]) hat Untersuchungen über das *Lecithin in der Leber* und dessen Verhalten bei der *Phosphorvergiftung* angestellt, deren Ergebnisse Er folgendermafsen formulirt: 1. Der Lecithingehalt der Leber steht in einem bestimmten Verhältnisse zur Masse des Lebergewebes. Durch veränderte Ernährung wird er beim Kaninchen wenigstens nicht beeinflufst. Durch Hunger findet eine Verminderung statt. 2. Unter dem Einflufs der Phosphorvergiftung tritt eine deutliche Verminderung, durchschnittlich nahezu um 50 Proc., des Lecithingehaltes ein, die um so bedeutender ist, je gröfser der Fettgehalt der Leber. 3. Es ist unwahrscheinlich, dafs bei dem unter der Phosphorwirkung stattfindenden fettigen Zerfall der Eiweifskörper Lecithin als Zwischenproduct auftritt; man mufs vielmehr annehmen, dafs der in der Zelle vorhandene Vorrath daran bei der Störung der chemischen Processe unter Fettbildung selbst zu Grunde geht.

Kaufmann[2]) nimmt an, dafs ein lösliches *diastatisches Ferment* in der *Leber* die *Zuckerbildung* bewirkt; Er schliefst dies aus der saccharificirenden Wirkung der *Galle*, die Er bei Katze, Schwein, Schaf, Ochs (nicht beim Hunde) constatiren konnte. Diese Wirkung ist unabhängig von Mikroorganismen, da sie auch eintritt, wenn die Galle durch Chamberland's Filter filtrirt oder unter antiseptischen Cautelen aus der Gallenblase entnommen wird.

E. Külz[3]) hat Untersuchungen über die *Glycogenbildung* angestellt; dieselben haben Folgendes ergeben: Aus *Eiweifs* kann

---

[1]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 28, 97. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 464. — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 707.

Glycogen gebildet werden, nach sechstägigem Fasten bewirkt *Harnstoff* bei Hühnern und Kaninchen Steigerung des Glycogengehaltes der Leber. Beim Kaninchen sind folgende Stoffe als Glycogenbildner anzusehen: Dextrose, Saccharose, Lactose, *Glycerin*, Erythrit, Quercit, Dulcit, Dextronsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, weinsaures Natrium. In der Leber des Huhns bewirken folgende Stoffe eine Anhäufung des Glycogens: Stärke, Dextrin, Dextrose, Inulin, Lävulose, Inosit, Sorbin, Galactose, Raffinose, Rohrzucker, Milchzucker, invertirter Milchzucker, Methylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Erythrit, Quercit, Dulcit, Mannit, Saccharin ($C_6H_{10}O_5$), Isosaccharin, Glycuronsäureanhydrid, dextronsaurer Kalk. Versuche, den Glycogenbestand eines Thieres zum Schwund zu bringen, ergaben Folgendes: Angestrengte Bewegung reducirt den Glycogengehalt der Leber in wenigen Stunden sicherer auf ein Minimum, als 20tägige Carenz, auch wenn es sich um sehr schwere und gut genährte Thiere handelt; dagegen weist der Glycogengehalt der Musculatur unter demselben Einflusse noch sehr bedeutende Zahlen auf. Das Muskelglycogen kann dem vollständigen Schwunde sogar trotzen, wenn man der angestrengten Bewegung eine 14- bis 15tägige Carenz im Chloralschlafe unter Entziehung von Glycuronsäure nachfolgen läfst. *Strychnin*vergiftung vermindert den Glycogenbestand der Schenkel bei Fröschen sehr erheblich, bei Kaninchen vermag man durch geeignete Stychninvergiftung sowohl Leberglycogen, als Muskelglycogen schon in drei bis fünf Stunden zum völligen Schwund zu bringen, resp. auf ein Minimum zu reduciren.

C. Voit[1]) hat die Resultate von Untersuchungen über die *Glycogenbildung* nach Aufnahme verschiedener *Zuckerarten* mitgetheilt.

E. Nebelthau[2]) hat Versuche über die *Glycogenbildung in der Leber* angestellt. Die Einfuhr geringer Gaben von *Chloralhydrat* hat beim Huhn eine Anhäufung von Glycogen in der Leber und wahrscheinlich auch im Muskel zur Folge. Nach

---

[1]) Zeitschr. Biol. 28, 244. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 639; Zeitschr. Biol. 28, 138.

Zufuhr von Chloralhydrat, *Chloralamid*, *Paraldehyd* und *Sulfonal* trat gleich in den ersten Versuchen eine Vermehrung des Leberglycogens ein, nach Injection von *Aether* und *Chloroform* war dies weniger regelmäfsig der Fall, auch beim Urethan war das Resultat zweifelhaft. Versuche mit Paraldehyd haben ergeben, dafs 21 Stunden nach der ersten Injection oder nach 15 Stunden anhaltenden Schlafes das Maximum der Glycogenanhäufung in der Leber besteht. — Röhrmann hat über Versuche berichtet, welche auf eine Beziehung zwischen der Atomgruppe NH_2 und der *Glycogen*bildung hindeuten. — Nebelthau kritisirte die Versuchsanordnung Röhrmann's und dessen Schlüsse, doch bestätigte Er die Thatsache, dafs nach Einverleibung von Ammoniaksalzen und Amiden *Glycogen*vermehrung stattfindet. Die längst von Mehreren gemachte Beobachtung, dafs nach Rückenmarkdurchschneidung resp. Stichverletzung Vermehrung des Leberglycogens erfolgt, bestätigt Nebelthau und nimmt an, dafs diese auf den Ausfall eines den Stoffwechsel direct oder indirect regulirenden Einflusses des Centralnervensystems zurückzuführen ist. Antipyretica, wie *Antipyrin*, *Kaïrin*, *Chinin* bewirken Vermehrung des Leberglycogens, wahrscheinlich durch Beeinträchtigung der die Stoffwechselvorgänge beherrschenden Einflüsse des Centralnervensystems. Auch die Wirkung der Narcotica dürfte so zu erklären sein. Für die Wirkung der *Ammoniaksalze* und Amide bezüglich der Glycogenvermehrung in der Leber ist derzeit eine Erklärung nicht zu geben.

W. Prausnitz[1]) hat Versuche an Hennen über den zeitlichen *Verlauf der Ablagerung und des Schwindens des Glycogens* angestellt. 12 bis 24 Stunden nach Eingabe von Rohrzucker hat der Glycogengehalt der Leber und der anderen Körpertheile das Maximum erreicht, nach 36 Stunden ist dagegen in der Leber fast kein Glycogen nachzuweisen. Der Gehalt daran in den Muskeln, Knochen u. s. w. steigt erst, nachdem derselbe in der Leber eine gewisse Höhe erreicht hat; von der achten Stunde an ist er bedeutend gröfser, als der Glycogengehalt der Leber,

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 598.

von der 20. Stunde an sinkt er zuerst schnell, dann langsamer, bis auch hier nach 48 Stunden nichts mehr davon nachzuweisen ist. Die Glycogenmenge der Leber hängt sowohl von deren absoluter, als auch der Gröſse im Verhältniſs zum Gesammtkörpergewicht ab. Nach dem Tode des Thieres erleidet das Glycogen rasche Zersetzung.

E. Dufourt[1]) hat den *Einfluſs der Alkalien auf das Leberglycogen* untersucht, indem Er Thiere hungern lieſs, dann zum Theile mit Fleisch allein, zum Theile mit diesem unter Zusatz von *doppeltkohlensaurem Natrium* fütterte und nach einiger Zeit, etwa nach 8 bis 15 Tagen, die Leber auf ihren Glycogengehalt prüfte. Es ergab sich bei allen Versuchsthieren nach Alkaligabe der Glycogengehalt vermehrt.

Beiträge zur *Chemie des quergestreiften Muskels* hat R. Blome[2]) veröffentlicht; Er constatirte, daſs irgend eine Veränderung in den Mengen der stickstoffhaltigen Extractivstoffe während der Entwickelung der Muskelstarre nicht stattfindet, ferner, daſs bei der Starre keine Säurebildung erfolgt, daſs vielmehr der frische Muskel genau so viel freie Säure enthält, als der starre.

R. Landsberger[3]) hat mit Hülfe von *Phenolphtaleïn* die *saure Reaction des Muskels* geprüft. Fängt man eine durch die Gefäſse des Kaninchens gespritzte Kochsalzlösung auf und untersucht dieselbe, so findet man anfangs neutrale Reaction, später saure, es werden also von dem durchströmenden Wasser aus dem Muskel Zersetzungsproducte mitgenommen, aus denen sich allmählich Säure entwickelt; der Muskel bildet also Producte, die sich in Säure umwandeln und im Organismus vom Blutstrome hinweggespült werden. Werden diese Producte weggespült, ehe sie sauer werden konnten, so wird der Muskel neutral reagiren, der Uebergang in Säure sodann erst im Blute stattfinden; der Muskel wird dagegen sauer reagiren, wenn die von ihm gebildeten Producte so lange in ihm bleiben, bis sie sich in Säuren umgewandelt haben; dies dürfte der Fall sein, wenn die Blutcirculation

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 188. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 113. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 951.

gestört ist oder wenn der Muskel zu viel Zersetzungsproducte gebildet hat, so dafs dieselben durch den Blutstrom nicht rasch genug entfernt werden.

G. St. Johnson[1]) hat eine Untersuchung der *Basen* des *Fleischsaftes* unternommen, um zu erfahren, ob die bisher dargestellten derart, wie sie im Fleische enthalten sind, gewonnen wurden, oder ob dieselben durch die Einwirkung der angewendeten Reagentien, oder aber durch die Wirkung von Bacterien verändert waren. Er kommt zu dem Schlusse, dafs das *Fleisch-Kreatin*[2]) im frischen Muskel nicht enthalten ist, wohl aber das *Fleisch-Kreatinin.*

F. Krüger[3]) theilte die Resultate von Untersuchungen über den *Eisengehalt der Leber- und Milzzellen in verschiedenen Lebensaltern* mit, welche C. Meyer und M. Pernou unternommen haben. 1. Der Eisengehalt der Leberzellen von *Föten* ist ein sehr hoher, er ist im Durchschnitte 10 Mal gröfser, als der von erwachsenen Thieren. 2. Der Eisengehalt der fötalen Leberzellen ist in den verschiedenen Entwickelungsstadien der Föten ein verschiedener; er nimmt vom Beginn der Schwangerschaft bis etwa zum Ende der ersten Hälfte derselben stetig ab, steigt dann wieder empor und erreicht drei bis vier Wochen vor der Geburt ein zweites Maximum. Von da ab bis zur Geburt sinkt der Eisengehalt plötzlich wieder und erhält sich während der ersten Woche nach der Geburt auf annähernd derselben Stufe. 3. Der Eisengehalt der Leberzellen von Kälbern aus der ersten Woche ist ungefähr 7 Mal gröfser, als der erwachsener Thiere, nimmt im Laufe der ersten Lebenswochen stetig ab und dürfte in der fünften oder sechsten Woche den Werth erreicht haben, den die Leberzellen der erwachsenen Thiere aufweisen. 4. Der Eisengehalt der Leberzellen erwachsener Thiere zeigt viel geringere individuelle Schwankungen, als der von Föten und Kälbern. 5. Ein nennenswerther Unterschied im Eisengehalte der Leberzellen vom Ochsen und tragenden Kühen ist nicht vor-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **49**, 538. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 662. — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 707.

handen. 6. Die *Milzzellen* von Föten aus der letzten Zeit der Schwangerschaft sind im Vergleiche zu denen erwachsener Thiere sehr arm an Eisen. 7. Der Gehalt der Milzzellen an Eisen nimmt nach der Geburt noch weiter ab und erhält sich während der zwei ersten Lebensmonate auf annähernd derselben Höhe. 8. Es ist ein deutlicher Unterschied im Eisengehalt der Milzzellen von Ochsen und Kühen vorhanden, die vom Ochsen stammenden sind etwa 5 Mal ärmer an Eisen, als die von Kühen. 9. Ein Unterschied im Eisengehalt der Milzzellen von tragenden und nicht tragenden Kühen besteht nicht. 10. Der Eisengehalt der Milzzellen erwachsener Thiere, namentlich der weiblichen, unterliegt gröfseren individuellen Schwankungen, als der von Föten und Kälbern.

Ueber die *Structur und Entwickelung des Dentins* liegt eine Untersuchung von J. H. Mummery[1]) vor.

H. Brubacher[2]) hat den *Gehalt an anorganischen Stoffen, besonders an Kalk, in den Knochen und Organen normaler und rhachitischer Kinder* bestimmt. Er leitet aus den erhaltenen Resultaten folgende Sätze ab: 1. Das Skelett wird mit zunehmendem Alter ärmer an Wasser, sowie reicher an Asche und deren Hauptbestandtheilen. 2. Der Wassergehalt sämmtlicher Weichtheile nimmt mit dem Wachsthum des Individuums ab, ebenso der Gehalt an anorganischer Substanz in dem trockenen, fettfreien Organe. In richtiger Reihenfolge zeigen dies Muskeln, Haut und Eingeweide. Die in Wasser wenig löslichen Verbindungen der Asche der Weichtheile: Kalk und *Eisen*, nehmen in den meisten Fällen, wie die Gesammtasche, mit dem Alter ab, nur der Gehalt an Phosphorsäure nimmt zu. — Im Gegensatze dazu weist E. Voit bei Hunden mit dem Alter zwar auch eine Abnahme im Gehalt an Wasser und Gesammtasche nach, aber in den meisten Fällen eine Zunahme im Gehalt an *Eisen* und *Kalk*, nur im Blute der jungen Thiere war mehr Kalk enthalten. 3. Knorpel und Spongiosa verhalten sich ebenso wie die Weichtheile, d. h. sie zeigen mit dem Wachsthum eine Abnahme des

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 49, 319. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 709.

Wasser- und Aschegehaltes. 4. Der ganze menschliche Organismus nimmt während der Entwickelung absolut und wahrscheinlich auch relativ an Aschenbestandtheilen zu, bis er im ausgewachsenen Zustande ein gewisses Maximum von anorganischer Substanz angesetzt hat. Der Bedarf an anorganischen Stoffen ist daher auch beim noch wachsenden Individuum ein ungleich gröſserer, als bei dem schon ausgewachsenen. Der menschliche *Säugling* bedarf im ersten Lebensjahre täglich etwa 0,32 g Kalk nur für das Wachsthum der Knochen, der ausgewachsene Organismus dagegen braucht nur äuſserst wenig, um den geringen Verlust an Erdphosphaten zu decken. 5. Zum Aufbau der Weichtheile sind nur geringe Aschenmengen vonnöthen. Alle Weichtheile, sowie der transitorische Knochenknorpel und die Spongiosa weisen schon bei dem Fötus von 28 Wochen nicht nur keinen geringeren Gehalt an Asche: Kalk und Eisen, als beim ausgewachsenen menschlichen Organismus auf, sondern sogar einen beträchtlich höheren, der mit zunehmendem Alter abnimmt und bei dem vierjährigen Mädchen vielleicht noch etwas höher ist, als beim Erwachsenen. In den untersuchten Fällen von *Rhachitis* ergab sich das Gemeinsame, daſs die Knochen viel Wasser und wenig Mineralbestandtheile enthalten, die Erdphosphate sind darin in viel geringerer Menge enthalten, als im normalen Knochen. Die einzelnen Knochen zeigen eine verschiedene Abnahme der Knochenerde, die stärkste bei den langen Röhrenknochen, eine geringere bei den Rippen, die geringste bei den Kopfknochen. Die procentische Abnahme an Knochenerde betrifft die Corticalis, die Spongiosa und den Knorpel der Röhrenknochen in annähernd gleichem Maſse, d. h. die älteren Knochentheile nehmen ebenso an anorganischer Substanz ab, wie die neugebildeten, sowie in Umwandlung begriffenen Theile der Spongiosa und des Knorpels. Die Weichtheile der rhachitischen Kinder sind, wie die Knochen, wässeriger, als die der normalen Kinder. In Folge des gröſseren Wassergehaltes ist der procentische Aschegehalt der frischen Substanz ein etwas geringerer als beim normalen Kinde; in der fettfreien Trockensubstanz aber ist er bei den *Muskeln* zumeist ein höherer, bei der *Leber* ziemlich gleich dem des normalen

Organes. Besonders der *Kalk*gehalt dieser Weichtheile ist in allen Versuchen ein höherer, als bei normalen Vergleichskindern. Dieser höhere Gehalt der Weichtheile rhachitischer Kinder an Asche resp. Kalk kommt entweder daher, dafs die Erdphosphate aus dem schon fertigen Knochen aufgelöst und in den Weichtheilen zurückgehalten werden, oder dafs die Körpersäfte die aus der Nahrung aufgenommenen Kalksalze aus irgend einem Grunde nicht in den Knochen ablagern können, weshalb in den übrigen Organen eine gröfsere Menge davon angehäuft wird. — Zuletzt werden die verschiedenen Ansichten über die Entstehung der *Rhachitis* besprochen. Die Hypothese von der Auflösung der Erdphosphate aus den Knochen bei Rhachitis z. B. durch Milchsäure ist zu verwerfen. Es ist möglich, durch kalkarme Nahrung Rhachitis zu erzeugen, diese kann aber auch entstehen, wenn genügend Kalk in der Nahrung gegeben oder in die Säfte resorbirt wird, durch Veränderung der Knochen, welche eine Ablagerung der Knochenerde erschwert. Diesen letzteren Fall bezeichnet man gewöhnlich als Rhachitis der Kinder. Die Annahme von Kassowitz ist wohl die richtige, wonach das Wesen des gewöhnlich vorkommenden rhachitischen Processes in einem chronischen entzündlichen Vorgange zu suchen ist. Die Schlufsfolgerung für das therapeutische Handeln bei Rhachitis läfst sich dahin aussprechen, dafs, wenn dieselbe durch Kalkmangel entstanden ist, medicamentöse Kalkgaben den erwünschten Erfolg haben werden. Ist aber die Rhachitis nicht durch Kalkmangel hervorgerufen, wie dies wohl bei der Mehrzahl der Erkrankungen der Fall ist, so wird eine erhöhte Kalkzufuhr kaum eine Wirkung ausüben.

L. Graffenberger [1]) hat Untersuchungen über die *Zusammensetzung der Kaninchenknochen im hohen Alter* angestellt, welche folgende Resultate lieferten: Im Alter sinkt der Wassergehalt, welcher in ausgewachsenen Knochen des Kaninchens 20 bis 24 Proc. beträgt, bis auf 14 bis 17 Proc.; das Gleiche gilt auch für das *Fett*. In dem Verhältnifs der organischen zur anorganischen Substanz

[1]) Landw. Vers.-Stat. 39, 115.

findet eine wesentliche Aenderung im hohen Alter nicht statt. Die Knochen von Kaninchen im höheren Alter (6 bis 7 Jahre) enthalten mehr kohlensaures, aber weniger phosphorsaures *Calcium*, als die von ausgewachsenen Thieren im Alter von 2 bis 4 Jahren.

H. Weiske[1]) hat Fütterungsversuche angestellt zur Lösung der Frage, ob *anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen einen Einfluſs auf die Zusammensetzung der Knochen* ausübt. Bei Fütterung von Kaninchen mit Heu unter Zusatz von saurem Natriumphosphat konnte eine Wirkung auf die Knochen mit Sicherheit nicht constatirt werden, bei Fütterung mit Hafer unter Zusatz des genannten Phosphates zeigte sich dagegen, daſs eine mineralstoffentziehende Wirkung auf die Knochen stattfand in der Weise, wie das bereits für die dem Futter beigegebenen freien Säuren nachgewiesen ist. Die Zähne werden von der abnormen Ernährungsweise wenig berührt.

H. Beraz[2]) ist durch Untersuchungen über die *Bedeutung des Kalkes für die Zähne* zu dem Resultate gelangt, daſs Mangel daran in der Nahrung das Wachsthum der Zähne sehr zu beeinträchtigen scheint, ohne die Zusammensetzung derselben wesentlich zu ändern. Man muſs sich hüten, von Hunden auf das Verhalten bei rhachitischen Kindern zu schlieſsen, da bei diesen die Verhältnisse ganz anders liegen, auch wenn sie durch Kalkmangel rhachitisch werden sollten.

A. Berlioz[3]) fand bei der Untersuchung von 4 *Rhinolithen*:

	1	2	3	4	
Wasser	5,80	5,10	4,0	6,90	Proc.
Organische Stoffe . . .	16,60	18,20	16,0	18,10	„
Calciumphosphat . . .	62,02	60,61	61,4	47,63	„
Magnesiumphosphat . .	5,08	6,28	3,93	6,68	„
Calciumcarbonat	10,50	9,81	14,67	20,69	„
Eisen	?	gröſsere Spur	?	gröſsere Spur	

J. Novi[4]) untersuchte den *Einfluſs des Kochsalzes auf die chemische Zusammensetzung des Gehirns*, indem Er die Salzlösung direct auf die Blutbahn des Gehirns einwirken lieſs durch Injection derselben in den peripheren Carotisstumpf.

[1]) Landw. Vers.-Stat. 39, 17, 241. — [2]) Chem. Centr. 1891a, 96. — [3]) Daselbst 1891b, 70. — [4]) Daselbst 1891a, 459.

A. Kossel[1]) hat die *Chorda dorsalis* des Störs im frischen Zustande untersucht; die Reaction war neutral, der Wassergehalt betrug 96,41 Proc., der Aschengehalt 0,85 Proc., davon 0,805 in Wasser löslich, 0,047 unlöslich waren. Die frische Chorda enthält nur sehr geringe Mengen von löslichen Eiweifskörpern, dagegen viel *Glycogen*, und zwar bis zu 12,95 Proc. der Trockensubstanz. Der nach Entfernung des letzteren durch Behandlung mit Wasser bei 100° im geschlossenen Rohre bleibende Rückstand besteht aus einem Eiweifskörper, der nach längerem Kochen mit Salzsäure keine reducirende Substanz abspaltet, sowie bei der Elementaranalyse 51,82 Proc. Kohlenstoff, 7,74 Proc. Wasserstoff und 15,8 Proc. Stickstoff ergab. Mucin, mucinähnliche Substanzen, Glutin, Collagen waren nicht nachzuweisen. Aus den Ergebnissen der Untersuchung läfst sich keine Stütze für die Anschauung entnehmen, dafs die Chorda dorsalis der Bindegewebsgruppe oder gar speciell dem Knorpelgewebe angehöre; sicher ist, dafs das Chordagewebe in chemischer Hinsicht vollkommen den Charakter des embryonalen Gewebes zeigt.

J. Gad und J. F. Heymans[2]) kommen auf Grund Ihrer Untersuchungen über *Myelin* zu dem Schlusse, es sei *Lecithin* im freien Zustande oder in loser chemischer Bindung an Nervenfasern.

A. Freudberg[3]) hat die Aenderungen der *Alkalescenz des menschlichen Blutes* bei Alkali- und Säurezufuhr untersucht. Durch 4 bis 8 g officineller Salzsäure pro Tag wurde mit Ausnahme eines einzigen Falles die Alkalescenz desselben nicht geändert, die Acidität des *Harns* nahm aber zu. Durch 10 bis 30 g *Milchsäure* pro Tag wurde die Alkalescenz des Blutes um $^1/_5$ bis $^1/_4$ vermindert, dabei hatte die Acidität des Harns nur unbedeutend zugenommen, es mufs daher der gröfste Theil der Milchsäure im Organismus verbrannt werden, und es ist mithin die Milchsäure nicht die geeignetste Säure, um den Harn sauer zu machen. Durch 5 bis 10 g *Weinsäure* pro Tag wurde die Alkalescenz des Blutes durchschnittlich um $^1/_6$ vermindert, die Acidität des Harns hat dabei

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 331. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 230; Ber. 1891, 783. — [3]) Chem.. Centr. 1891 b, 762.

zugenommen, aber nicht entsprechend der eingeführten Säuremenge, so dafs auch von dieser Säure der gröfste Theil im Körper verbrannt wird. Durch 5 bis 15 g doppelt kohlensaures Natrium täglich war in drei Fällen die Alkalescenz des Blutes durchschnittlich um $^1/_{14}$ vergröfsert worden, in zwei anderen Fällen trat dagegen keine Veränderung ein; der Harn wurde in allen Fällen alkalisch. Man sieht also, dafs man auf das Blut viel weniger einwirken kann, als auf den Harn. Während man die Reaction des letzteren beliebig ändern kann und davon eine therapeutische und prophylaktische Verwerthung für Krankheiten erwarten darf, kann man für die sogenannten sauren Diathesen nicht so viel erreichen.

H. Winternitz[1]) hat einen Beitrag zur *Alkalimetrie des Blutes* geliefert. Er titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Weinsäure, die nicht mit Wasser, sondern mit 10procentiger Natriumsulfatlösung angefertigt ist, und verwendet als Indicator Lackmuspapier nach Vogel (?). Als mittlerer normaler Alkalescenzwerth des Kaninchenblutes wurde für 100 ccm 0,165 g Natriumhydroxyd gefunden. Die Abnahme der Alkalescenz des Blutes beim Gerinnen erfolgt nach Winternitz vornehmlich in zwei Etappen, und zwar sobald das Blut die lebende Gefäfswand verläfst, noch ehe Gerinnung erfolgt, und dann während beziehungsweise nach eingetretener Gerinnung; innerhalb der darauf folgenden 24 Stunden wurde eine weitere Alkalescenzabnahme nicht beobachtet, ebenso findet dieselbe nicht mehr statt, sobald einmal das Blut durch Zusatz der nöthigen Säuremenge neutralisirt ist. Zusatz von Salzlösung verhindert die Alkalescenzabnahme nicht. Ferner wurde diese Alkalescenzabnahme unabhängig von der Menge des vorhandenen Sauerstoffes gefunden und constatirt, dafs der Zusatz von Natriumsulfat die Reaction des Blutes nicht beeinflufst.

A. Schmidt[2]) hat Versuche über den *flüssigen Zustand des Blutes im Organismus* angestellt. Der nach erschöpfender Extraction von Lymphdrüsen-, Milz-, Leber-, farblosen Blutzellen bleibende Zellrückstand unterdrückt die Fermentwirkung im

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 505. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 257.

filtrirten Plasma, wirkt also absolut gerinnungshemmend, ebenso das Wasserextract dieses Rückstandes; der dabei wirksame Zellenbestandtheil ist eine complicirte, nucleïnartige Substanz, das *Cytoglobin*. Die durch Cytoglobin bewirkte Gerinnungshemmung wird durch Hinzufügung der stickstoffhaltigen Extractivstoffe (Harnsäure, Leucin, Tyrosin, Glycocoll, Xanthinkörper u. a.) aufgehoben, ebenso wirkt ein Zellenzusatz. Die Wirkung dieser stickstoffhaltigen Extractivstoffe wird durch genügend grofsen Cytoglobinzusatz wieder aufgehoben und gerinnungsfähiges Plasma hergestellt. Aus dem Cytoglobin entsteht das Paraglobulin, wahrscheinlich auch das Fibrinogen. Der flüssige Zustand des Blutes ist eine Zellfunction; innerhalb des lebenden Körpers überwiegt die gerinnungshemmende Leistung der Zellen, aufserhalb die gerinnungsbefördernde.

S. Ringer und H. Sainsburg [1]) haben den *Einflufs gewisser Salze auf den Gerinnungsact* studirt. Sie verglichen die Muskelcontraction mit der *Blutgerinnung*; beide werden durch *Kalisalze* behindert, durch *Kalksalze* gefördert. *Chlornatrium* wirkt noch stärker, als Chlorkalium auf die Gerinnung, Chlorbaryum und Chlorstrontium wirken wie das Kalksalz, aber schwächer.

M. Arthus und C. Pagès [2]) veröffentlichten eine neue chemische Theorie der *Blutgerinnung*. Sie haben beobachtet, dafs ein Zusatz von 1 g *oxalsauren Natriums* auf 1000 g einem Thiere frisch entnommenen Blutes die spontane Gerinnungsfähigkeit aufhebt; das so behandelte Blut ging nach einigen Tagen in Fäulnifs über, ohne geronnen zu sein; weniger Oxalat verlangsamt die freiwillige Gerinnung. Auch andere alkalische Oxalate, Fluorverbindungen und Seifen wirken so. Wurde das Blut nicht direct in die Lösungen dieser Verbindungen gegossen, sondern wurden diese letzteren dem Blute erst später zugesetzt, so gerann dieses nicht und die bereits begonnene Gerinnung wurde unterbrochen. Die Oxalate, Fluoride und Seifen wirken schon in geringen Mengen, ohne dafs sie das Fibrinogen, Para-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 458. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 157; Compt. rend. 112, 241.

globulin und Fibrinferment fällen; wird etwas Kalklösung zugesetzt, so erfolgt nach fünf bis sechs Minuten Gerinnung. Daraus wird geschlossen, dafs das Blut nur gerinnt, wenn es lösliche *Kalksalze* enthält, und dafs die Substanzen, welche den Kalk fällen, die Gerinnung verhindern. Auch *Strontiumsalze* bewirken in einem mit Oxalat, Fluorid oder Seife versetzten Blute Gerinnung. Das *Fibrin* wurde als eine Calciumverbindung festgestellt. Demnach erfährt unter dem Einflusse des Fibrinfermentes und bei Anwesenheit löslicher Calciumverbindungen das Fibrinogen eine chemische Umwandlung und bildet eine unlösliche Kalkverbindung des Fibrins.

A. Béchamp[1]) hat Bemerkungen über die *Blutgerinnung* und insbesondere über das *Fibrin* veröffentlicht. Nach Seinen Versuchen ist das letztere eine einheitliche Substanz; es löst sich in sehr verdünnter Salzsäure allmählich auf, doch nicht vollständig, es bleibt eine granulirte Masse ungelöst. Gekochtes Fibrin löst sich in der verdünnten Salzsäure nicht auf. Aus der salzsauren Lösung lassen sich zwei verschiedene Eiweifssubstanzen abscheiden, welche Béchamp *Fibrinin* und *Fibrimin* nennt. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand zersetzt Wasserstoffsuperoxyd und verflüssigt Stärkekleister, so wie das frische Fibrin, welches diese Wirkungen offenbar diesem Bestandtheile (Mikrozymas) verdankt. Béchamp hält das Fibrin für eine besondere Eiweifssubstanz, welche besondere *Mikrozymen* eingeschlossen enthält. Auf Bemerkungen von Le Bel[2]), welcher der Ansicht ist, dafs die von Béchamp den Mikrozymen zugeschriebenen Wirkungen von Mikroben der Luft, des Wassers, oder des Blutes herrühren können, vertheidigt Béchamp[3]) Seine Ansichten.

W. L. Dickinson[4]) hat das *Wasserextract der Vordertheile der Blutegel* untersucht; es zeigt Albumosereaction, scheint aber Pepton nicht zu enthalten. Die active Substanz wird durch Ammoniumsulfat gefällt und läfst sich von der Albumose nicht trennen. Blutplasma, welches durch das Extract flüssig erhalten

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 758. — [2]) Daselbst, S. 291. — [3]) Daselbst, S. 769. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 458.

ist, enthält das Fibrinogen unverändert; durch Kohlensäure oder Neutralisation mit Essigsäure wird Gerinnung nicht hervorgerufen, auch nicht durch destillirtes Wasser, wenn die Blutkörperchen entfernt sind, wohl aber durch Ueberschufs von Fibrinferment. Das Extract zerstört letzteres Ferment, auch das Zellglobulin β von Halliburton[1]) verliert dadurch seine fibrinoplastische Wirkung.

M. Siegfried[2]) machte darauf aufmerksam, dafs man bei der Bestimmung des *Sauerstoffgehaltes des Blutes* nach der Methode von Schützenberger[3]) mit Natriumhydrosulfit mehr Sauerstoff erhält, als durch Auspumpen des Blutes. Um nun Klarheit zu gewinnen, modificirte Er die Hydrosulfitmethode in der Weise, dafs Er direct mit dem Sulfit das Blut reducirte und als Indicator das Spectrum des Hämoglobins verwendete. So wurde denn durch Hydrosulfit 7,6 bis 7,9 Proc., durch Auspumpen dagegen 16,1 Proc. Sauerstoff erhalten. Es wird also bei der Reduction des *Oxyhämoglobins* durch Hydrosulfit bis zum Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen nur ein Theil des auspumpbaren Sauerstoffs weggenommen und es bleibt nur die Annahme übrig, dafs das Oxyhämoglobin zunächst zu einem *Pseudohämoglobin* reducirt wird, welches noch locker gebundenen Sauerstoff enthält und dafs dieses Pseudohämoglobin noch weiter reducirt wird, ohne sein Spectrum zu verändern. Dagegen mufs man den Thatsachen gemäfs annehmen, dafs sich bei der Oxydation völlig reducirten Hämoglobins durch Sauerstoff wenigstens theilweise sofort Oxyhämoglobin bildet. Durch Hydrosulfit wird zuerst der mechanisch gelöste Sauerstoff entfernt, dann wird dem Oxyhämoglobin Sauerstoff entzogen, ohne dafs dieser vorher frei wird. Aus den Versuchen folgt auch, dafs von dem im venösen Blute enthaltenen Sauerstoff ein Theil im Pseudohämoglobin gebunden ist. Die Reduction des Blutes im Organismus verläuft in ähnlicher Weise wie durch Hydrosulfit.

Viault[4]) hat den *Sauerstoffgehalt des Blutes* von Thieren, welche auf den Hochebenen Südamerikas leben, mittelst der

---

[1]) JB. f. 1888, 2408. — [2]) Chem. Centr. 1891a, 228. — [3]) JB. f. 1873, 981. — [4]) Compt. rend. 112, 295.

Quecksilberpumpe bestimmt und gefunden, dafs derselbe eben so grofs ist, wie der Gehalt daran eines Blutes von Thieren, welche in geringeren Höhen leben. Er erklärt dieses Resultat mit der bedeutend gröfseren Anzahl von Blutkörperchen [1]), welche dem Sauerstoff eine gröfsere Oberfläche darbieten.

G. Wittkowsky [2]) hat die Zusammensetzung der *Blutgase des Kaninchens bei der Temperaturerhöhung durch den Wärmestich* bestimmt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die sowohl durch den Wärmestich, als auch durch die Ueberhitzung im Wärmekasten künstlich bewirkten Steigerungen der Körpertemperatur des Kaninchens üben an sich keinen Einflufs auf den *Kohlensäure*gehalt des arteriellen Blutes aus, so dafs die Alkalescenz desselben normal bleibt. 2. Die bei der Ueberhitzung zu constatirende geringe Herabsetzung des Kohlensäuregehaltes des Blutes hat ihren Grund ausschliefslich in der gesteigerten Respirationsfrequenz, d. h. in der ausgiebigeren Ventilation in der Lunge. Folglich hat die erhöhte Körpertemperatur als solche an der im septischen *Fieber* beobachteten Säurewirkung keinen Antheil.

A. Müntz [3]) hat Untersuchungen über den *Hämoglobingehalt des Blutes unter verschiedenen Lebensbedingungen* ausgeführt, zunächst um die Angabe von P. Bert [4]) zu controliren, wonach das Blut von Herbivoren, die sich längere Zeit auf hohen Bergen aufhalten, reicher an Hämoglobin wird, wodurch die Schwierigkeiten schwinden, welche die verdünnte Luft dem Organismus setzt. Vergleichende Blutuntersuchungen einerseits von Kaninchen, welche auf dem Pic du Midi in einer Höhe von 2877 m in später Generation von Kaninchen, die vor sieben Jahren hinaufgebracht worden, geboren waren und daselbst $1^1/_2$ bis $3^1/_2$ Jahre gelebt hatten, sowie andererseits von Kaninchen aus der Ebene ergaben:

	Dichte	Feste Bestandtheile in Procenten	Eisen für 100 g	Sauerstoff in 100 ccm
Kaninchen vom Pic . . .	1060,1	21,88	70,2	27,38
Kaninchen aus der Ebene	1046,2	15,75	40,3	9,56

[1]) Compt. rend. 111, 917. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 283. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 23, 115; Compt. rend. 112, 298. — [4]) Vgl. die Abhandlung JB. f. 1873, 871.

Das Blut von Thieren, welche in bedeutenden Höhen leben, wird demnach reicher an *Hämoglobin* und compensirt somit die Verdünnung der Luft. Diese Aenderung des Blutes ist auch bei solchen Thieren zu beobachten, welche aus der Ebene in die Höhen gebracht werden und dort nur einige Zeit verweilt haben. Auch andere Lebensbedingungen führen eine solche Zunahme des Hämoglobingehaltes des Blutes herbei, insbesondere die reichliche Zufuhr von Nahrung bei der Mästung der Thiere, in welchem Falle eine erhöhte Respirationsthätigkeit nothwendig wird.

E. Tietze[1]) hat den *Hämoglobingehalt des Blutes unter verschiedenen Einflüssen* bestimmt. Im Blute Neugeborener ist das Hämoglobin übernormal vorhanden, nach Aufnahme reichlicher Nahrung, sowie nach reichlicher Schweifs- und Speichelabsonderung beim Erwachsenen steigt es, dagegen sinkt es nach Aufnahme gröfserer Biermenge. Sehr heruntergekommene Phthisiker zeigten 45 bis 65 Proc., Chlorotische im Mittel 44 Proc., Syphilitische 39 bis 80 Proc. des normalen Gehaltes. Bei Leuten, welche früher eine Hemiplegie erlitten hatten, wurde auf der gelähmten Seite stets ein etwas gröfserer Hämoglobingehalt gefunden; nach der Massage steigt derselbe durchweg. Einige Arzneimittel: *Antipyrin*, *Antifebrin*, *Phenacetin*, *Thallin*, *Chinin* bewirken ein rasch vorübergehendes Sinken, dem in einigen Stunden ein Anstieg auf den früheren Gehalt und noch darüber hinaus folgt.

J. Raum[2]) hat die Ergebnisse *hämometrischer Studien*, welche Er an Kaninchen und Hunden während verschiedener Perioden absoluter Carenz anstellte, mitgetheilt.

C. Chabrié[3]) hat im *menschlichen Blutserum* eine neue *albuminoide Substanz* aufgefunden, welche Er *Albumon* nennt. Dieselbe ist stark linksdrehend und in ihren Reactionen sowohl vom Serumalbumin, als vom Serumglobulin verschieden.

R. Lépine und Barral[4]) haben durch Versuche über die *Zerstörung des Zuckers im Blute* constatirt, dafs das *glycolytische Ferment* mit der Zunahme der Temperatur auch mehr activ

---

1) Chem. Centr. 1891a, 979. — 2) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol, 28, 61. — 3) Compt. rend. 113, 557. — 4) Daselbst 112, 146.

wird, bis bei ungefähr 54° seine Wirksamkeit plötzlich aufhört. Bei dieser Temperatur ist das Blut flüssig, schwarz von einem Methämoglobingehalt, die meisten Blutkörperchen sind zerstört; dies ist aber auch bei 52 bis 53° der Fall, bei welcher Temperatur die Zerstörung des Zuckers viel gröfser ist, als bei 39°. Im Winter scheint das glycolytische Ferment activer zu sein oder das Blut scheint davon mehr zu enthalten, als im Sommer. Das Ferment stammt aus dem Pankreas, es ist aber wahrscheinlich, dafs dasselbe noch andere Quellen hat.

H. Arnaud[1]) giebt in einer Note über den *Diabetes* obigen Beobachtungen von Lépine und Barral eine andere Erklärung. Das Verschwinden des Zuckers im Blute beruhe auf dessen Uebergang in Glycogen. Dafs die Zerstörung des Zuckers im Blute bei 54° aufhört und beim Diabetes geringer ist, als bei normalem Zustande, dafs das Assimilations- und Transformationsvermögen des Blutes für den Zucker unter diesen Umständen geschmälert ist.

R. Lépine und Barral[2]) haben das *glycolytische Vermögen des Blutes* bei verschiedenen Kranken bestimmt. Als glycolytisches Vermögen wird der Zuckerverlust des Blutes bezeichnet, welchen dasselbe in Procenten seines Zuckergehaltes erleidet, wenn das Blut eine Stunde lang bei 38 bis 39° gehalten wird. Es ergaben sich folgende Werthe:

Pneumonie . . .	35	Fettsucht . . .	24	Diabetes . . .	7,0
„ . . .	25	Diabetes . . .	3,3	„ . . .	5,5
Urämie	23	„ . . .	1,6	„ . . .	2,1

Beim gesunden Menschen beträgt das glycolytische Vermögen bedeutend mehr als 25.

Dieselben[3]) beschreiben ein Verfahren zur exacten *Bestimmung des glycolytischen Vermögens des Blutes.*

Dieselben[4]) haben Beobachtungen über die *scheinbare* und *wirkliche Blutglycolyse* angestellt. Das glycolytische Vermögen des Blutes eines hungernden Hundes findet man, indem man den

[1]) Compt. rend. 112, 244. — [2]) Daselbst, S. 604. — [3]) Daselbst, S. 1185. — [4]) Daselbst, S. 1414.

Zuckergehalt einerseits des frischen *Blutes*, andererseits des eine Stunde lang bei 39° gehaltenen Blutes bestimmt und die Differenz berechnet. Bei einem gut ernährten Hunde erfährt man auf diese Weise die scheinbare Glycolyse, aus welcher man die wirkliche erfahren kann, wenn man hierzu die gleichzeitig aus dem Glycogen entstehende Zuckermenge addirt. Die letztere ist wahrscheinlich gleich dem Gewinn an Zucker, den man beim Erhitzen auf 58° erhält. Bei dieser Temperatur ist die Umwandlung des Glycogens in diesen sehr prompt, nach einer Stunde kann man sicher alles Glycogen in Form von Zucker bestimmen.

Dieselben [1]) haben nachgewiesen, dafs die Methode, nach der die Blutglycolyse im circulirenden Blute eines isolirten Körpertheiles untersucht wird, bei weitem exacter ist, als die Methode, bei der diese Untersuchung in vitro vorgenommen wird; sie hat den Beweis geliefert, dafs beim experimentellen Diabetes die Blutglycolyse bedeutend herabgesetzt ist.

Dieselben [2]) haben bei gewissen Eingriffen *Aenderungen des glycolytischen Vermögens* des Blutes beobachtet; Sie haben eine neue Methode zur Erzeugung des *künstlichen Diabetes* angegeben.

Dieselben [3]) haben beobachtet, dafs das *glycolytische Vermögen des Blutes* bei lange andauernder *Asphyxie* verschwindet, während das *saccharificirende Vermögen* desselben und des *Harnes* nur herabgesetzt ist. Wenn man bei einem Versuchsthiere durch Einführung von Phloridzin Diabetes erzeugt, so wird ungefähr drei Stunden nach der Darreichung des Mittels sowohl das glycolytische, als auch das saccharificirende Vermögen des Blutes vergröfsert gefunden; in den darauffolgenden Stunden ist auch das saccharificirende Vermögen des Harns erhöht. Bei zehn Diabetikern wurde eine merkliche Verminderung des saccharificirenden Vermögens des Harns beobachtet. Das saccharificirende Ferment des Blutes ist im Serum enthalten, daher erklärt sich dessen leichter Uebergang in den Harn.

---

1) Compt. rend. 113, 118. — 2) Daselbst, S. 729. — 3) Daselbst, S. 1014.

G. Gabritschewsky[1]) hat mikroskopische Untersuchungen über *Glycogenreaction im Blute* ausgeführt, welche Folgendes ergaben: Das Glycogen des Blutes erscheint in zwei Formen: 1. in den mehrkernigen neutrophilen Leukocyten als intracelluläres *Glycogen*, 2. als freies, extracelluläres Glycogen, welches aus dem Zerfall der Leukocyten entsteht und deshalb oft in den Zerfallsmassen eingeschlossen gefunden wird. Im normalen Blute ist durch die Jodreaction sicher nur das extracelluläre Glycogen nachzuweisen. Steigt pathologisch der Zuckergehalt des Blutes, so erscheint ganz deutlich die Glycogenreaction in einigen Leukocyten und das extracelluläre Glycogen ist bedeutend vermehrt. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dafs, wie aus Kohlehydraten, so auch aus *Peptonen* von den Leukocyten des circulirenden Blutes Glycogen gebildet wird.

Ch. Quinquaud[2]) hat Untersuchungen über das *Glycogen und die Glycämie* angestellt. Vier Hunden, deren Leber durch Inamition von Glycogen befreit war, wurde ein Aderlafs gemacht im Betrage von 140 bis 200 g Blut; das entnommene Blut enthielt 27 bis 35 Prom. Zucker; darauf wurde eine zweite Blutprobe entnommen, dieselbe enthielt 86 bis 95 Prom. Zucker. Es mufs also aufser dem Glycogen noch eine andere Quelle für den *Zucker* im Organismus existiren.

L. de Saint-Martin[3]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *Ausscheidung des Kohlenoxyds* aus dem Organismus geliefert. Er hat nämlich beobachtet, dafs aus einem Gemenge von kohlenoxydhaltigem mit dem arteriellen Blute, wenn man dasselbe längere Zeit bei einer Temperatur von 38° hält, das Kohlenoxyd allmählich verschwindet, indem dasselbe wahrscheinlich in Kohlensäure übergeht.

E. Freund und F. Obermayer[4]) haben *leukämisches Blut* aus einem grofsen intermuskulären Hämatom analysirt; Sie fanden in 1000 Theilen desselben:

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 272. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 462. — [3]) Compt. rend. 112, 1232. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 310.

Wasser	895,8	Fett	7,1
Feste Stoffe	104,2	Lecithin	3,8
Eiweifs und Hämatin	72,0*)	Cholesterin	2,1
Pepton	12,3	Salze	9,8

*) 35 Hämoglobin (aus dem Eisengehalte berechnet).

Es betrug

der Gesammt-Stickstoff des nativen Blutes	1,35	Proc.
„ Stickstoff des enteiweifsten Blutes	0,33	„
„ „ des Peptons	0,13	„
„ „ der Extractivstoffe	0,20	„

Der Aschengehalt des Blutes betrug 0,98 Proc. Die Analyse der Asche ergab folgende Resultate:

Phosphorsäureanhydrid	16,92	Proc.	Natron	38,52	Proc.
Schwefelsäureanhydrid	12,31	„	Kalk	0,47	„
Chlor	17,82	„	Magnesia	0,07	„
Kali	15,65	„	Eisenoxyd	2,24	„

Die Asche weist in allen ihren Bestandtheilen Differenzen gegenüber der Norm auf, dieselben dürften sodann zum gröfsten Theile auf die geänderte histologische Beschaffenheit, den geringen Gehalt an rothen, den vermehrten an weifsen Blutkörperchen zurückzuführen sein; für diese Annahme spricht der Vergleich mit den Analysen von Eiter, speciell von Eiterkörperchen, die ja histologisch den weifsen Blutkörperchen sehr nahe stehen.

F. Hoppe-Seyler[1]) hat in einem Falle von *melanotischem Sarkom Blut* und *Harn* untersucht. Für 1000 Gewichtstheile Blut wurden gefunden: 320,99 Gewichtstheile rother Blutkörperchen und 679,01 Gewichtstheile Plasma. Nach der Analyse kommen auf die Blutkörperchen:

Oxyhämoglobin	129,70	Gew.-Thle.
Albuminstoffe	0,26	„
Lecithin } Aetherauszug 2,96	0,52	„
Cholesterin } Aetherauszug 2,96	1,83	„
Alkoholauszug	0,51	„
Wasserauszug	2,48	„
Feste organische Stoffe	135,91	„
Wasser und anorganische Stoffe	185,08	„

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 179.

Auf das Plasma kommen:

Fibrin + Stoffe farbloser Blutkörperchen	13,89	Gew.-Thle.
Blutserum	665,12	"

Aus diesem Blutserum wurden erhalten:

Albuminstoffe	45,01	Gew.-Thle.	Wasserauszug	1,45	Gew.-Thle.
Lecithin	1,545	"	Anorgan. Salze	5,01	"
Cholesterin	0,435	"	Feste Stoffe	56,84	"
Fette	2,31	"	Wasser	608,28	"
Alkoholauszug	1,08	"			

Vergleicht man das *Menschenblut* mit dem Blute des Pferdes, Rindes und Hundes, so zeigt sich merkwürdige Uebereinstimmung: 1. Das Gewicht der rothen Blutkörperchen, wie sie im circulirenden Blute enthalten sind, beträgt ungefähr ein Drittel vom Gewichte des ganzen Blutes. 2. Der Wassergehalt der rothen Blutkörperchen ist beim Menschenblute, sowie im Blute der genannten Säugethiere, relativ zu anderen Organen aufserordentlich niedrig. In dem Harne desselben Individuums, von dem das untersuchte Blut stammte, wurden zwei Substanzen gefunden, welche dessen Dunkelfärbung beim Stehen an der Luft bewirken können, nämlich *Urobilin*, ferner ein durch Bleiacetat fällbarer Körper, der beim Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak, etwas Indol, Huminsäure und Protocatechusäure liefert. Dieser Körper kann sowohl von einem leicht zersetzlichen Kohlenhydrate, als auch von einer aromatischen Substanz, wie Brenzcatechin, herstammen; die *Indol*bildung beim Schmelzen mit Aetzkali bleibt räthselhaft, da Eiweifsstoffe nicht zugegen waren.

H. Bertin-Sans und J. Moitessier[1]) haben das aus Kohlenoxyd-Hämoglobin dargestellte *Methämoglobin* untersucht; es ergab sich, dafs Lösungen dieses letzteren, welche aus Kohlenoxydhämoglobin erhalten wurden, einfach Methämoglobin und Kohlenoxyd gelöst enthalten; solche Lösungen geben bei der Behandlung mit Schwefelammonium Kohlenoxyd-Hämoglobin, indem zuerst das Methämoglobin in Hämoglobin umgewandelt wird, das sich mit dem vorhandenen Kohlenoxyd verbindet.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 6, 256.

O. Hammarsten [1]) hat in sechs *Ascitesflüssigkeiten* das Vorkommen von *Mukoïdsubstanzen* beobachtet. Diese Flüssigkeiten wurden durch Essigsäure nicht gefällt, auch nicht nach der Dialyse, sie reducirten Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Die quantitative Analyse einer solchen Flüssigkeit ergab:

Wasser	96,8470 Proc.	Davon: Globulin	0,6120 Proc.
Feste Stoffe	3,1530 „	Albumin	1,3050 „
Eiweifs	1,9170 „	Mukoïdsubstanzen	0,1180 „
		Salze	0,8667 „

Davon: Lösliche Salze	0,8305 Proc.
Unlösliche Salze	0,0362 „
Extractivstoffe	0,2518 „
Reducirbare Substanzen	0,0430 „

Zur Isolirung der Mukoïdsubstanzen wurde folgendermafsen verfahren: Die Flüssigkeit wurde nach vorsichtigem Zusatz von Essigsäure aufgekocht und sodann vom coagulirten Eiweifs abfiltrirt, das genau neutralisirte Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt, filtrirt, mit Alkohol ausgefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, wieder mit Alkohol gefällt und mit diesem gewaschen; der gewaschene Niederschlag sodann in Wasser gelöst, die Lösung concentrirt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction dialysirt. Die dialysirte Flüssigkeit gab mit Essigsäure einen weifsen, flockigen, im Ueberschufs derselben sehr schwer löslichen Niederschlag, welcher durch Auflösen in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Alkali, durch Fällen mit Essigsäure und neues Auswaschen mit Wasser gereinigt wurde. Nach seinem Verhalten gegen Reagentien und nach dem Resultate der Elementaranalyse gehört dieser Körper in die Mucingruppe; er wird als *Mukoïd* bezeichnet. Aus dem Filtrate von dem durch Essigsäure gefällten Mukoïd wurde durch Alkohol eine zweite der Mucingruppe angehörige Substanz abgeschieden, welche durch letzteren, aber nicht durch Essigsäure gefällt wird und in ihrem Verhalten grofse Uebereinstimmung mit der Albumose zeigt, welche aus echtem Mucin durch Alkalieinwirkung erhalten wurde. Diese Substanz wird daher als

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 202.

Mucinalbumose bezeichnet. Aufser diesen beiden Substanzen der Mucingruppe enthält die Ascitesflüssigkeit noch andere Mucinalbumose- und Mucinpeptonsubstanzen, welche sich vielleicht während der lange dauernden Abdampfung aus der Mucinalbumose gebildet haben. Ob die isolirten Mukoïdsubstanzen als solche in der Ascitesflüssigkeit präformirt enthalten waren oder aber als Spaltungsproducte aus einer anderen Substanz in Folge der chemischen Proceduren erst entstanden sind, ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden, doch ist der letztere Fall der wahrscheinliche, weil die ursprüngliche Ascitesflüssigkeit, auch wenn sie durch Dialyse von Salzen befreit worden war, mit Essigsäure nicht die geringste Fällung des beschriebenen Mukoïds gab. Die schon erwähnte Reductionsfähigkeit der Ascitesflüssigkeit rührt nicht allein von Glycose her, sondern es ist neben dieser noch eine andere reducirende, nicht gährungsfähige Substanz vorhanden. Ob das Vorkommen von Mukoïdsubstanzen in Ascitesflüssigkeiten häufig ist, müssen weitere Untersuchungen entscheiden, möglicher Weise sind diese Körper bei älteren Untersuchungen übersehen worden.

G. Pouchet [1]) beschreibt unter dem Namen *künstliches Melanin* eine schwarze Substanz, welche die allgemeinen Eigenschaften der Melanine hat; man kann dieselbe in alten anatomischen Präparaten finden, welche in Alkohol conservirt sind, sowie ferner durch Einwirkung von Alkohol und Quecksilberchlorid auf frisches Blut erzeugen.

G. Courant [2]) hat eine Untersuchung über die *Reaction der Kuh- und Frauenmilch* und ihre *Beziehung* zu derjenigen des *Caseïns und der Phosphate* ausgeführt, welche folgende wesentliche Resultate ergeben hat: 1. Das Caseïn ist eine Säure; es zerlegt kohlensaure Salze und entzieht dem Dinatrium-, allerdings nicht dem Mononatriumphosphat, Alkali. 2. Es bildet mit Calcium und Natrium Salze, welche für Phenolphtaleïn neutral reagiren. Die Gleichheit der Acidität von verschiedenen Caseïnpräparaten, sowie der Umstand, dafs Calcium und Natrium sich in äqui-

[1]) Compt. rend. 112, 884. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 635.

valenten Verhältnissen vertreten, bestätigen die Ansicht Hammarsten's[1]), dafs das Caseïn ein einheitlicher Stoff ist. 3. Das Caseïn bildet mit Basen Verbindungen, die weniger Metall enthalten, als die für Phenolphtaleïn neutralen; dieselben sind theils durch ihre Löslichkeit, theils durch ihr Verhalten zu blauem Lackmuspapier, theils durch ihr Verhalten zu Lab charakterisirt. Vorläufig werden diejenigen Verbindungen, welche ein Drittel von derjenigen Menge Base, z. B. Kalk, mit welcher das Caseïn die für Phenolphtaleïn neutrale Verbindung liefert, als *Monocalciumcaseïn*, die beiden anderen entsprechend als *Di-* und *Tricalciumcaseïn* bezeichnet. 4. Alle Calcium- und Natriumsalze des Caseïns reagiren für Lacmoïd alkalisch. Hierdurch ist das Caseïn als schwache Säure charakterisirt. In Uebereinstimmung hiermit steht, dafs die Caseïnsalze durch Wasser dissociirbar sind. 5. Durch Lab wird nur die Diverbindung des Caseïns in der Weise geändert, dafs bei Gegenwart von löslichen Salzen der Erdalkalien ein Niederschlag entsteht. Das durch Lab veränderte Caseïn fällt mit der Base zusammen als Käse aus. Die Rolle, welche die löslichen Erdalkalisalze bei diesem Vorgange spielen, besteht nur darin, dafs sie die Löslichkeit des Caseïns und des sich aus diesem bildenden Käses vermindern.

S. Ringer[2]) untersuchte die *Einwirkung von Kalksalzen auf Caseïn* und *Milch*. Er bezeichnet den Käsestoff als *Caseïn* und das Caseïn als *Caseïnogen*. Eine Lösung des durch Lab gefällten Caseïns in gesättigtem Kalkwasser bei niederer Temperatur wird mit einigen Tropfen einer 10 procentigen Chlorcalciumlösung versetzt; die bei 0° klare Lösung trübt sich bei 70°, wird in der Kälte wieder klar; wird mehr Chlorcalcium zugesetzt, so tritt schon in der Kälte Trübung ein. Wird auf 80 bis 90° erhitzt, so verschwindet Trübung oder Gerinnsel in der Kälte nicht mehr. Ringer meint, dafs der *Käse* eine Kalkverbindung ist und dafs bei der Einwirkung von Lab zuerst Caseïnogen in Caseïn umgewandelt wird und dieses sich sodann mit Kalk verbindet. Die Milch verhält sich beim Zusatz von Chlorcalcium

---

[1]) JB. f. 1888, 1881. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 702.

in der Hitze wie die Lösung des Caseïns in Kalkwasser. *Caseïnogen*lösung wurde folgendermafsen dargestellt: Milch wird mit 10 procentiger Essigsäure versetzt, der Niederschlag bis zur neutralen Reaction gewaschen, das Gerinnsel im Mörser mit Calciumcarbonat verrieben, wobei das Caseïnogen sich rasch löst, während die Butter an die Oberfläche steigt. Die erhaltene Lösung ist durch Essigsäure fällbar, besitzt amphotere Reaction und sieht wie abgerahmte Milch aus.

Th. Henkel[1]) hat durch Untersuchung zahlreicher, unter verschiedenen Productionsbedingungen gewonnener Milchproben nachgewiesen, dafs die *Citronensäure* ein regelmäfsig vorhandener und *normaler Bestandtheil der Kuhmilch* ist.

A. Scheibe[2]) ist durch Untersuchungen über den *Ursprung der Citronensäure in der Milch* zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Der Citronensäuregehalt der Ziegenmilch ist von dem der Kuhmilch nicht wesentlich verschieden; er beträgt bei dem gewöhnlichen Futter der Ziege 1 bis 1,5 g pro Liter. Der Gehalt der Milch ist auch bei einem und demselben Futter ziemlichen Schwankungen unterworfen, auf gleichen Trockensubstanzgehalt bezogen treten diese Schwankungen stärker zu Tage, in Procenten der Trockensubstanz schwankt diese Menge um das Doppelte. 2. Die Citronensäure der Milch stammt nicht aus der Citronensäure oder von anderen organischen Säuren, welche im Futter allenfalls enthalten sind. Denn a) dieselbe ist, wenn auch in geringerer Menge, auch in der Frauenmilch enthalten, b) steigende Gaben von Citronensäure, welche bis zum 40fachen der in der Milch ausgeschiedenen Menge gehen, bewirken bei Heufütterung keine Zunahme der gewöhnlich vorhandenen Menge, c) auch bei ausschliefslicher Fütterung mit Brot, Weizen- oder Erbsenmehl, welche sicher frei von Citronensäure sind, enthält die Milch normale Mengen dieser Säure, d) auch die im Hungerzustande oder wenigstens bei sehr beschränkter Nahrungszufuhr producirte Milch zeigt keinen verminderten Citronensäuregehalt. 3. Die Citronensäure der Milch stammt nicht aus der im Darm

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 39, 143. — [2]) Daselbst, S. 153.

des Pflanzenfressers durch einen Gährungsvorgang gelösten Cellulose, resp. aus den hierbei entstehenden organischen Säuren; dies ergiebt sich α) aus dem Vorkommen dieser Säure in der Frauenmilch, β) aus dem normalen Gehalte der Ziegenmilch bei Fütterung mit Brot, Weizen- oder Erbsenmehl, γ) aus der gleichen Beschaffenheit der im Hungerzustand producirten Milch. Wenn auch aus den angestellten Versuchen eine bestimmte Beantwortung der Frage über den Ursprung der Citronensäure nicht gewonnen wurde, so kann man doch folgern, dafs diese Säure ein specifischer Milchbestandtheil ist, welcher auch als ein Product der Milchdrüse angesehen werden mufs, wie das Caseïn und die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren, von denen ja bis heute auch noch nicht erkannt ist, aus welchen Nahrungs- oder Körperbestandtheilen sie gebildet werden.

E. Pinzani[1]) hat durch klinische und chemische Versuche nachgewiesen, dafs das *Morphin*, in therapeutischen Dosen angewendet, nicht in die *Milch* der *säugenden Frau* übergeht.

S. Fubini und O. Bonani[2]) haben nachgewiesen, dafs subcutan applicirtes *Atropin in die Milch übergeht.*

M. Schrodt und O. Henzold[3]) haben zahlreiche Analysen von *Butterfett* ausgeführt, welche zu folgenden Schlufsfolgerungen berechtigen: 1. Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen und an unlöslichen Fettsäuren, sowie an *Oleïn*, ist von dem Stande der Lactationszeit abhängig. Nach dem Kalben behält der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ungefähr zwei Monate lang seinen höchsten Stand, um dann mit dem Vorrücken der Lactationszeit eine allmähliche Abnahme zu erleiden. Der Gehalt an Oleïn erfährt dagegen eine allmähliche Steigerung. In der Altmilchperiode ist der Gehalt an unlöslichen Fettsäuren ein höherer, als in der Frischmilchperiode. Der Brechungsexponent des Butterfettes unterliegt nur geringen Schwankungen, die anscheinend weder durch den Stand der Lactationsperiode, noch durch die Fütterung hervorgerufen sind. 2. Ein durch die Individualität be-

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 13, 311. — [2]) Daselbst, S. 253. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 38, 349.

dingter Einflufs auf die Zusammensetzung des Butterfettes machte sich nur in der Weise bemerkbar, dafs dasselbe bei *einer* Kuh gröfsere Schwankungen in dem Gehalte an flüchtigen Fettsäuren und an Oleïn, sowie in der Gröfse des Brechungsexponenten aufwies, als es bei dem von mehreren Kühen stammenden Butterfett der Fall war. 3. Die durch winterliche Stallfütterung und sommerlichen Weidegang bewirkte Ernährung der Milchkühe hatte keinen Antheil an den Veränderungen in der Zusammensetzung des Butterfettes. Um die Brauchbarkeit der benutzten Methoden für die Untersuchung von Butter auf eine Beimischung fremder Fette zu prüfen, wurden Mischungen von jener mit *Margarine* hergestellt und untersucht, sowie die erhaltenen Resultate mit den beobachteten Schwankungen in der Zusammensetzung des Butterfettes verglichen. Dabei ergab sich, dafs durch Ermittelung der flüchtigen oder der unlöslichen Fettsäuren ein Zusatz von 20 bis 25 Proc. Margarine nicht nachweisbar ist. Stützt man sich nur auf die Reichert-Meissl-Wollny'sche[1]) Methode so kann unter Berücksichtigung der von Anderen gefundenen niedrigen Zahlen für die flüchtigen Fettsäuren ein noch weit gröfserer Magarinezusatz der Entdeckung entgehen. Es ist rathsam, wenn ein niedriger Gehalt an flüchtigen Fettsäuren constatirt wurde, auch den geringeren Schwankungen ausgesetzten Gehalt an unlöslichen Fettsäuren zu bestimmen, wodurch der Zusatz fremder Fette schon eher nachzuweisen ist. Die Ermittelung der Jodzahl ist ohne Bedeutung und die refractometrischen Bestimmungen können nur zum Nachweis von gröfseren Mengen fremder Fette dienen.

A. Wanklyn[2]) hat gefunden, dafs die wesentlichste Säure in der *Kuhbutter* nicht Palmitinsäure, sondern eine bisher unbekannte Säure, die *Aldepalmitinsäure* ist. Diese enthält weniger Wasserstoff, als die Palmitinsäure, sie gehört nicht in die Oelsäurereihe und ist von der Palmitinsäure wesentlich verschieden; ihre Formel ist wahrscheinlich $(C_{16}H_{30}O_2)_n$, worin n wenigstens 2 ist.

---

[1]) JB. f. 1879, 1075, 1133; f. 1887, 2477. — [2]) Chem. News 63, 73.

A. H. Allen[1]) bekämpft die von J. A. Wanklyn und W. Fox[2]) aufgestellte *Isoglycerid-Theorie*, soweit sich dieselbe auf die *Butter* bezieht. Diese Theorie hat Wanklyn[3]) neuerdings wieder vorgetragen. Es sei nicht der experimentelle Beweis erbracht, dafs bei der Verseifung des Butterfettes weniger Glycerin erhalten werde, als die gebräuchliche Glyceridtheorie verlangt. Darauf entgegnet Wanklyn[4]), Er habe die Resultate eines Versuches mitgetheilt, bei dem aus 50 g Butter nur 3,1 g Glycerin erhalten wurden; dieser Versuch wird von Allen[5]) kritisirt, worauf Wanklyn[6]) antwortet, und darauf wieder Allen[7]), welcher dann speciell Studien über die *Verseifung*[8]) veröffentlicht, die von Johnstone[9]) sowie von Wanklyn[10]) kritisirt werden.

E. Koefoed[11]) hat die *Säuren der Butter* bestimmt. Die untersuchte Butter stammte aus Jütland. Die filtrirte Butter gab 91,5 Proc. Säuren, 100 Theile der letzteren enthielten 66 Theile Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ und 34 Theile andere flüssige Säuren, von denen mehr als ein Drittel Oelsäure ist. Aufser den Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ und der Oleïnsäure kommt noch eine *Säure* von der Formel $C_{15} H_{28} O_4$ und vielleicht eine zweite von der Formel $C_{29} H_{54} O_5$ vor. Die Mengen der Säuren aus der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ sind ungefähr folgende:

Stearinsäure	2	Caprylsäure	2
Palmitinsäure	28	Caprinsäure	0,5
Myristinsäure	22	Capronsäure	2
Laurinsäure	8	Buttersäure	1,5

W. Johnstone[12]) behauptet, dafs *Butter*, welche 85,81 Proc. unlösliche Fettsäuren liefert, eine bestimmte chemische Verbindung sei, nämlich das gemischte *Triglycerid* der *Isoölsäure*, *Palmitinsäure* und *Caprinsäure*; Butter mit mehr als 85,81 Proc. unlöslichen Fettsäuren enthält keine Stearinsäure, sondern das

[1]) Chem. News 64, 179. — [2]) JB. f. 1883, 1447. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 89. — [4]) Chem. News 64, 201. — [5]) Daselbst, S. 223. — [6]) Daselbst, S. 235. — [7]) Daselbst, S. 249. — [8]) Daselbst, S. 263, 282. — [9]) Daselbst, S. 282. — [10]) Daselbst, S. 283. — [11]) Chem. Centr. 1891 b, 918. — [12]) Chem. News 63, 56.

Triglycerid der *Nondecatylsäure*, oder ein gemischtes Triglycerid dieser Säure und der Oenanthsäure. Wenn daher in einer Butter *Stearinsäure* nachgewiesen wird, so ist sie als verfälscht zu bezeichnen.

K. Obermüller [1]) hat die früher in Gemeinschaft mit Kossel [2]) begonnene Untersuchung über die *Verseifung mit Natriumalkoholat* fortgesetzt, sowie zu Seinen Versuchen eine Reihe von *Thierfetten* in Anwendung gebracht. Er fand in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Kossel und Krüger [3]), dafs der erste Procefs der Umsetzung eine einfache Wechselzersetzung von fettsaurem Glycerinester und Natriumalkoholat zu Glycerinnatrium und Fettsäureester sei. Indefs ist diese letztere resp. der Aethylester nicht nachzuweisen und es fand sich zudem, dafs ein mit völlig absolutem Alkohol bereitetes Natriumalkoholat keine völlige Verseifung herbeiführte, vielmehr fast ein Drittel des verwendeten Fettes unangegriffen blieb. Ferner zeigte es sich, dafs bei Gegenwart von Natrium eine ätherische Fettlösung nur dann Seife zur Abscheidung bringt, wenn die Aetherlösung Wasser, wenn auch nur in Spuren, enthält, und somit dürfte der in Rede stehende Procefs dahin aufzuklären sein, dafs zwar zunächst der Aethylester der betreffenden Fettsäure sich bildet, dieser indefs sogleich, selbst bei Gegenwart einer nur spurenweise vorhandenen Menge Wasser, sich durch Natronlauge zu fettsaurem Natrium verseift.

Popoff [4]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *Harnstoffbildung* geliefert. Er läfst auf Leber, Milz, Niere eines frisch getödteten Thieres Lösungen verschiedener Ammonsalze bei 38 bis 39° längere Zeit einwirken und sorgt dafür, dafs in die Masse Bacterien nicht gelangen können. In keinem Falle wurde unter diesen Umständen aus dem Ammonsalze Harnstoff gebildet; Popoff zieht daraus den Schlufs, dafs im Organismus die Umwandlung der Ammonsalze in Harnstoff nicht durch ein gelöstes Ferment, sondern durch die Thätigkeit der lebenden Zelle bewirkt wird.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 16, 152. — [2]) JB. f. 1890, 1751. — [3]) Dieser JB., S. 2570 f. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 5, 546, 551.

J. Horbaczewski [1]) hat die Ergebnisse fortgesetzter [2]) Untersuchungen über *Bildung der Harnsäure und Xanthinbasen*, sowie die Entstehung der *Leukocythosen* im Säugethierorganismus mitgetheilt. In der Milzpulpalösung sind nur Vorstufen der Harnsäure enthalten. Wird diese Lösung mit Bleiessig gefällt, gekocht und dann stark eingeengt, so enthält der Rückstand Xanthinbasen, die erst beim Kochen abgespalten wurden; es fanden sich nur *Xanthin* und *Hypoxanthin*, dagegen fehlten Guanin und Adenin. Harnsäure und Xanthinbasen entstehen aus einer und derselben Atomgruppe; wird diese vor ihrer Abspaltung oxydirt, so bildet sich Harnsäure, im entgegengesetzten Falle entstehen Xanthinbasen. Das Nucleïn der lymphoïden Elemente der Milzpulpe ist die Muttersubstanz der Xanthinbasen, sowie der Harnsäure. — Aehnlich der Milzpulpe verhielten sich mit Ausnahme der Sehnen sämmtliche untersuchten Organe vom Menschen und vom Kalb; sie lieferten nämlich bei der Behandlung mit Blut bis zur beginnenden Fäulnifs Harnsäure. In allen Organen finden sich demnach Nucleïne, aus denen Harnsäure entstehen kann und zwar liefern nach den vorhandenen Beobachtungen die Leukocyten die Muttersubstanzen für die Harnsäure. Bei solchen Individuen, welche keine Verdauungsleukocythose aufweisen, trat nach Aufnahme von Fleischnahrung keine Vermehrung, sondern eine Verminderung der Harnsäureausscheidung ein. Bei Einverleibung gewisser Gifte erfolgt eine Verminderung der Leukocyten im Blute und der Harnsäureausscheidung. Es ist demnach in den pathologischen Zuständen, in denen erhöhter Zerfall der Organgewebe stattfindet, auch vermehrte *Harnsäure*ausscheidung zu erwarten, die Erfahrung hat diese Vermuthung bestätigt. Der Zerfall nucleïnhaltiger Elemente, sowie die Bildung von Toxinen im Organismus sind jedenfalls als Ursachen für eine Leukocythose anzusehen. Neben der vermehrten Harnsäureausscheidung kann auch eine vermehrte Ausscheidung von Xanthinbasen stattfinden, die als Xanthinbasendiathese zu bezeichnen ist; gewöhnlich dürften beide Processe combinirt vorkommen.

[1]) Monatsh. Chem. 12, 221. — [2]) JB. f. 1889, 2175.

J. Zawadski[1]) hat beobachtet, dafs das *Urobilin* durch Quecksilberoxydul zu *Uroroseïn*[2]) oxydirt wird; Er schliefst daraus, dafs auch im menschlichen Organismus das Uroroseïn durch Oxydation aus dem Urobilin entstehen dürfte.

W. Camerer[3]) hat den *Gesammtstickstoff*, *Harnstoff*, *die Harnsäure* und die *Xanthinkörper im menschlichen Harn* bestimmt. Bei gesunden Erwachsenen ergaben sich gewöhnlich nur mäfsige Schwankungen der absoluten Werthe, dagegen sind die Schwankungen der relativen Werthe auffallender, wenn man das Verhältnifs des Stickstoffs von Harnstoff, Harnsäure und Xanthinkörper auf 100 Gesammt-Stickstoff von Tag zu Tag berechnet. Camerer vermuthete, dafs die Gröfse dieser relativen Werthe von der Art der Verköstigung abhängt und hat daher an sich planmäfsige Versuche mit rein thierischer, rein pflanzlicher und gemischter Kost angestellt. Aus diesen Versuchen ist Folgendes hervorzuheben. Der absolute Stickstoffrest (aller Stickstoff des Harnes, welcher nicht in Harnstoff und Ammoniak enthalten ist) ist von der täglichen Stickstoffausscheidung, also auch von der Gröfse der täglichen Eiweifszufuhr ziemlich unabhängig; auch der Stickstoff der Xanthinkörper ist vom Gesammt-Stickstoff fast unabhängig, seine Menge wird vermehrt durch Zufuhr von Pflanzenkost, namentlich von grünem Gemüse und Obst. Ein deutlicher Einflufs des Weinconsums auf den Stickstoffrest, die Harnsäure- und Xanthinkörperausscheidung tritt nicht hervor. Da die Kostform, namentlich auf dem Lande und in kleinen Städten, von der Jahreszeit nicht wenig abhängt, so ist bei frei lebenden Personen ein Unterschied zwischen Sommer- und Winterharn nachzuweisen, ebenso auch zwischen dem Harn der beiden Geschlechter entsprechend der etwas verschiedenen Kost. Aus dem Verhalten der Xanthinkörper und der Harnsäure wird geschlossen, dafs in den untersuchten Fällen die Männer verhältnifsmäfsig mehr Fleisch, die Frauen mehr Gemüse und Früchte genossen. Der Harn in den nächsten Stunden nach

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 450. — [2]) JB. f. 1882, 1217. — [3]) Chem. Centr. 1891a, 39; Zeitschr. Biol. 28, 72.

grofsen Mahlzeiten ist immer relativ reich an Harnsäure, der relative Gehalt an Xanthinkörpern hängt auch beim Verdauungsharn von der Kostform ab. Aus einer Zusammenstellung des reichen Materials über das Verhältnifs des Harnstoff-Stickstoffs zum Gesammt-Stickstoff, sowie über die 24stündige Harnstoffausscheidung des Erwachsenen ist Folgendes hervorzuheben: Der mittlere Stickstoffrest von 457 24stündigen Harnmengen beträgt 10,58. Das Lebensalter scheint auf die Gröfse des relativen Stickstoffrestes keinen Einflufs zu haben. Die mittlere tägliche *Harnstoff*ausscheidung wurde zu 28,2 g gefunden. Je nach der täglichen Harnausscheidung lassen sich die 248 Personen, von denen der Harn untersucht wurde, in 10 Gruppen vertheilen, nämlich:

Die tägliche Harnstoffmenge der Gruppe beträgt zwischen	5 und 10	10 und 15	15 und 20	20 und 25	25 und 30	30 und 35	35 und 40	40 und 45	45 und 50	50 und 60 g
Die mittlere Harnstoffmenge eines Individuums der Gruppe beträgt	6,9	13	17,3	23,1	27,4	32,3	37,0	42,1	47,4	58,2 g
Zahl der zur Gruppe gehörigen Individuen in Proc. der Gesammtzahl	0,8	5,3	9,3	22,6	22,2	18,6	12,9	5,3	1,6	1,2

Im letzten Abschnitte der Abhandlung ist eine Kritik der Versuchsmethoden enthalten nebst einer „Abwehr gegen lange fortgesetzte Uebergriffe Pflüger's“.

G. Hoppe-Seyler[1]) hat Untersuchungen über die *Ausscheidung der Kalksalze aus Urin*, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen zu Ruhe und Bewegung, angestellt, und ist zu folgenden Schlüssen gelangt: Bei länger dauernder Bettruhe tritt eine deutliche Zunahme der Kalkausscheidung in den meisten Fällen ein. Allmählich scheint dann die Kalkmenge wieder abnehmen zu können, so dafs zuletzt fast normale Werthe erreicht werden. Bei fieberhaften Erkrankungen findet eine Abnahme statt, wohl zum Theil durch die mangelhafte Nahrungsaufnahme bedingt. Injectionen von Calomel führen zu erhöhter Kalkausscheidung aus Urin.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 161.

C. A. Socin[1]) hat Versuche zur Lösung der Frage, *in welcher Form das Eisen resorbirt wird*[2]), angestellt. Er untersuchte den Harn von Hunden einerseits bei normaler Fütterung, andererseits bei Fütterung mit Eidotter, dann wurden Mäuse einerseits bei eisenfreier, andererseits bei eisenhaltiger Nahrung gehalten und ihre Lebensdauer verglichen. Die Resultate der Untersuchung werden in folgenden Sätzen zusammengefafst: 1. Die organischen Eisenverbindungen des *Eidotters* sind resorbirbar. 2. Filtrirter *Harn* enthält bei gewöhnlicher Nahrung keine quantitativ bestimmbaren Eisenmengen. 3. *Serumeiweifs*, aus hämoglobinfreiem Serum dargestellt, ist eisenfrei. 4. Eine künstliche Nahrung zu bereiten, in welcher alle zum Leben nothwendigen Stoffe vertreten sind, ist zur Stunde noch nicht möglich. 5. Durch einfaches Vergleichen der Eisenmengen in den Einnahmen und den Ausgaben läfst sich die Frage nach der Resorbirbarkeit der Eisenverbindungen nicht entscheiden.

R. Gottlieb[3]) hat die *Ausscheidungsverhältnisse des Eisens* durch Versuche am Hunde studirt. Diese Versuche haben gelehrt, dafs nach intravenöser Eiseninjection wechselnde, aber fast immer sehr beträchtliche Mengen des Metalls in den Darm ausgeschieden werden, ferner, dafs nach protrahirter Einführung des Eisens in den Kreislauf die gröfste Menge desselben sich in der *Leber* wiederfindet. Das in den Blutstrom eingeführte Eisen wird wohl zunächst in der Leber abgelagert und von da allmählich wieder an das Blut abgegeben, die Epithelien des Darmcanals besitzen aber die Fähigkeit, die nach und nach in den Kreislauf eintretenden Eisenmengen in sich aufzunehmen und in den Darminhalt auszuscheiden. Aus den Versuchen geht auch hervor, dafs die Ungiftigkeit des intern eingeführten Eisens nicht gegen die Resorbirbarkeit desselben spricht, denn kleine resorbirte Mengen würden nirgends so günstige Bedingungen der unschädlichen Aufnahme finden, als vom Darm aus, da hier die Leber das eintretende Eisen sofort an sich reifsen und allmählich zur weiteren Ausscheidung in den Darm abgeben könnte.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 93. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2255. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 371.

M. Wolkow und E. Baumann[1]) haben die Ergebnisse einer Untersuchung über das Wesen der *Alkaptonurie*[2]) mitgetheilt. Nach Aufzählung der früheren Beobachtungen und Ansichten über Alkaptonurie wird die Frage, ob diese eine pathologische Erscheinung sei, verneinend beantwortet. Durch die Untersuchung des Harnes in einem Falle von Alkaptonurie constatirten Wolkow und Baumann in demselben das Vorkommen einer eigenthümlichen Säure, welche Sie *Homogentisinsäure* nennen; dieselbe ist nach der Formel $C_8H_8O_4$ zusammengesetzt, sie krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in farblosen, durchsichtigen Prismen, die leicht verwittern. Die Säure schmilzt bei 146,5 bis 147° unter Gelbfärbung, sie löst sich sehr leicht in Wasser, Weingeist, Aether, dagegen kaum in Chloroform, Benzol, Toluol. Die wässerige Lösung der Säure färbt sich an der Luft allmählich dunkel, diese Färbung tritt sofort auf Zusatz von Ammoniak, Natronlauge oder Alkalicarbonat an der Luft ein. Silberlösung wird davon nach wenigen Secunden unter Abscheidung von Silber reducirt, ammoniakalische Silberlösung jedoch sofort reducirt, Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, dagegen schnell beim Erwärmen reducirt, die Wismuthprobe erfolgt nur undeutlich, Eisenchlorid bewirkt rasch vorübergehende Blaufärbung selbst bei sehr grofser Verdünnung. Millon'sches Reagens färbt die Lösung gelb, bald entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Erhitzen ziegelroth wird; genau so verhält sich das Hydrochinon. Die Säure ist einbasisch; sie ist die bis jetzt unbekannt gewesene *Dioxyphenylessigsäure*, welche sich vom Hydrochinon ableitet. Von Derivaten dieser Säure wurden dargestellt: *Homogentisinsaures Blei*, *Homogentisinsäure-Aethyläther*, *Dimethylhomogentisinsäure* und der Methylester der letzteren. Wird Homogentisinsäure mit Aetzkali geschmolzen, so entsteht *Gentisinsäure* und *Hydrochinon*. Erhitzt man Homogentisinsäure kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt, so verwandelt sie sich vollständig in ihr *Lacton*, das zum Theil sublimirt. Nach ihrem chemischen Verhalten ist die Homogentisinsäure ein Abkömmling

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 228. — [2]) JB. f. 1861, 806.

des Hydrochinons, in dem ein Wasserstoffatom durch den Essigsäurerest vertreten ist: $C_6H_3(OH)_2CH_2COOH$. *Uroleucinsäure* [1]) war in dem untersuchten Harn nicht nachzuweisen. Wenn man die vorliegenden Beobachtungen mit älteren über Alkaptonharn vergleicht, so kommt man zu dem Schlusse, dafs die eigenthümlichen Eigenschaften dieses Harnes entweder durch Homogentisinsäure, oder durch Uroleucinsäure, oder durch beide zugleich bedingt sind. Um die Bedingungen und die Ursache der Alkaptonurie kennen zu lernen, wurde zunächst die Aetherschwefelsäure des Harns quantitativ bestimmt, dabei aber keine Abweichung von der Norm beobachtet, dann wurde die Homogentisinsäure quantitativ bestimmt, ihre Menge betrug 0,226 Proc. des Harns. Versuche über die Abstammung der Homogentisinsäure im Alkaptonharn ergaben, dafs dieselbe aus dem *Tyrosin* gebildet wird, und dafs dem Organismus des Versuchs-Individuums zugeführtes Tyrosin fast vollständig in diese Säure umgewandelt wurde. Betrachtungen über die Entstehung der Homogentisinsäure aus Tyrosin führten zu dem Schlusse, dafs sie nicht durch eine an sich unerklärbare abnorme Function des Stoffwechsels in den Geweben bedingt, sondern als eine Wirkung einer besonderen Art von Mikroorganismen anzusehen sei. Die Beweisführung für diese Annahme ist allerdings noch nicht zum Abschlusse gelangt. Um zu erfahren, wie sich die Homogentisinsäure im Organismus verhält, wenn sie demselben von aufsen zugeführt wird, wurde die Säure an einen Hund verfüttert. Ein kleiner Theil wurde unverändert im Harn und Koth ausgeschieden, ein anderer in Kohlensäure und Toluhydrochinon gespalten, offenbar durch die im Darm bestehenden Fäulnifsprocesse. Da der Alkaptonharn sein eigenthümliches Verhalten bald der Homogentisinsäure, bald der Uroleucinsäure verdankt, so empfiehlt es sich, den von Boedeker eingeführten Namen beizubehalten; es ist immerhin möglich, dafs auch andere, den beiden genannten Säuren mehr oder weniger verwandte Stoffe die Ursache der Alkaptonurie bilden.

[1]) Kirk, Journ. of anatomy and physiol. 23, 69 (1889); in den JB. f. 1889 nicht übergegangen.

G. Colasanti[1]) fand im normalen *Harne des Löwen* wiederholt beträchtliche Mengen von *Xanthokreatinin* und vermuthet, dafs der Organismus des Löwen bei der fast ausschliefslichen Fleischnahrung die grofsen Mengen von Kreatin und Kreatinin nicht ganz in Form des letzteren auszuscheiden vermag, sondern einen Theil in Xanthokreatinin überführt.

H. Winternitz[2]) hat Untersuchungen über das Vorkommen von *Eiweifs im normalen Harn* angestellt. Er kommt im Gegensatze zu Posner[3]), welcher behauptet, dafs jeder normale Urin Eiweifs enthalte, und in Uebereinstimmung mit Leube[4]) zu dem Schlusse, dafs das Vorhandensein von Eiweifs nicht zum Begriffe des normalen Urins gehöre; dagegen scheint das spurenweise Vorkommen von Eiweifs eine keineswegs seltene Erscheinung zu sein.

E. Nebelthau[5]) hat die Angabe Thierfelder's[6]), dafs bei glycogenfreien Thieren *Glycuronsäurebildung während der Carenz* stattfindet, experimentell geprüft und nachgewiesen, dafs nach Ablauf einer Carenz von 5 Tagen noch beträchtliche Mengen von Glycogen in der Leber und in der Muskulatur vorhanden sind, dafs daher dieses Glycogen sehr wohl die Quelle der Glycuronsäure sein könne, denn sogar nach Einfuhr von Chloralhydrat und darauf folgender Ausscheidung von Urochloralsäure enthielten die Versuchsthiere noch ziemlich viel Glycogen. Die Frage nach Herkunft und Bildung der Glycuronsäure ist ebensowenig zu entscheiden, wie die Frage nach Herkunft und Bildung des Glycogens.

E. Roos[7]) hat eine Untersuchung über das Vorkommen von *Kohlenhydraten im Harn von Thieren* ausgeführt, deren Ergebnisse Er in folgenden Sätzen zusammenfafst: 1. Der physiologische *Hunde-*, *Kaninchen-* und *Pferdeharn* enthält eine gewisse Menge von Kohlenhydraten, und zwar am meisten der Hund, weniger das Pferd, noch weniger das Kaninchen. 2. Die mit der

---

[1]) Gazz. chim. ital. 21b, 188. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 189. — [3]) JB. f. 1888, 2430. — [4]) Zeitschr. klin. Med. 13, 1. — [5]) Chem. Centr. 1891b, 638; Zeitschr. Biol. 28, 138. — [6]) JB. f. 1886, 1840. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 513.

Furfurolreaction erhaltenen Werthe werden im Allgemeinen durch die Benzoylchloridmethode bestätigt. 3. Die Phenylhydrazinprobe ergiebt beim Menschen immer ein positives Resultat, ebenso beim Hund. Beim Kaninchen und Pferd sicher nur nach vorheriger Bleifällung. Aus dem Kaninchenharn werden mit dieser Methode besonders gut ausgebildete Krystalle erhalten. 4. Die Harne aller drei genannten Thiere zeigen geringe Linksdrehung.

Ch. Quinquaud[1]) hat bei Seinen Untersuchungen über die *physiologische Glycosurie* den Zuckergehalt des normalen Urins bestimmt, indem Er dessen Reductionsvermögen vor und nach eingeleiteter Gährung ermittelte; der frische Harn reducirte stets stärker, als der vergohrene; die Differenz entsprach 0,38 bis 0,62 g reducirender Substanz pro Tag beim gesunden Menschen.

E. Külz[2]) hat bezüglich des Vorkommens einer *linksdrehenden wahren Zuckerart im Harn* durch die Untersuchung des Harnes einer Patientin, der auch von Seegen[3]) untersucht worden war, constatirt, dafs der in dem Harne enthaltene Zucker wahrscheinlich Lävulose war, dafs aber die Identität desselben mit Lävulose doch noch nicht unzweifelhaft erwiesen sei.

J. v. Mering[4]) hat in Seinen Untersuchungen über *Diabetes mellitus* nachgewiesen, dafs der nach *Phloridzin*zufuhr im Harn auftretende Zucker *Traubenzucker* ist. Diese Zuckerausscheidung ist unabhängig von der Ernährung, sie beginnt einige Stunden nach der Aufnahme des Phloridzins und hört nach 1 bis 2 Tagen auf. Auch nach Ausschaltung der Leber bei Gänsen trat Glycosurie ein. Das Phloridzin steigert bei Thieren, welche mit gemischter Kost genügend ernährt werden, den Eiweifszerfall nicht, wohl aber bei hungernden Thieren. Der Zuckergehalt des Blutes ist beim Phloridzindiabetes nicht erhöht; wie beim spontanen Diabetes trat im Harn neben Zucker auch Aceton, Oxybuttersäure und vermehrtes Ammoniak auf. Der normale Schwund des Glycogens in den Organen hungernder Thiere wird durch Zufuhr von Phloridzin beschleunigt. Thiere, welche im

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 462. — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 914; Zeitschr. Biol. 27, 228. — [3]) Pflüger's Arch. Physiol. 36, 196. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 125.

Hungerzustande glycogenfrei geworden sind, scheiden nach Phloridzin viel, wahrscheinlich aus Eiweifs entstandenen Zucker aus. *Phloretin* bewirkt gleichfalls Glycosurie, *Phloretinsäure* und *Phloroglucin*, sowie verschiedene Glycoside nicht. Phloridzin und Chloral bewirkten Ausscheidung von Zucker und Urochloralsäure.

F. Moritz und W. Prausnitz[1]) haben *Studien über Phloridzindiabetes* veröffentlicht, deren Resultate in folgenden Sätzen zusammengefafst sind: 1. Das aus dem benutzten Phloridzin hergestellte *Phloretin* krystallisirte in Nädelchen und schmolz bei 226 bis 230°, während es nach den bisher vorliegenden Angaben in Plättchen krystallisiren und bei 180° schmelzen soll[2]). 2. Eine empfindliche Reaction auf *Phloridzin* ist die schöne Rothfärbung, die beim Abdampfen seiner Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Vanillinlösung und etwas Salzsäure entsteht. Qualitativ empfindlich und auch als quantitative Methode brauchbar ist der Nachweis resp. die Bestimmung des Zuckers nach Invertirung des Phloridzins mit Schwefelsäure. 3. Die Resorption des letzteren im Darmcanal scheint eine rasche und vollständige zu sein. Dasselbe ist nach Verfütterung von 1 g auf 1 kg Thier im Koth nicht mehr nachweisbar. 4. Im Harn tritt nach Eingabe von *Phloridzin* ein mit Eisenchlorid sich braunroth färbender Körper auf, der durchschnittlich am dritten Tage, von der Phloridzingabe ab gerechnet, verschwunden ist. 5. Phloridzin erhöht die Menge der gepaarten Schwefelsäure im Harn um ein beträchtliches, jedoch ebenfalls nur auf zwei Tage. Die Vermehrung der Sulfosäure genügt jedoch nur zur Bindung eines Theiles des aufgenommenen Phloridzins. 6. Aus 4. und 5. kann man schliefsen, dafs die Ausscheidung des Phloridzins innerhalb zweier Tage annähernd vollendet ist. Ebenso lange dauert meist auch die Zuckerausscheidung. 7. Phloridzin hat keine Einwirkung auf die Körpertemperatur. 8. Die gesammte, nach Eingabe des Phloridzins im Harn auftretende Menge von reducirender Substanz läfst sich durch Hefegährung zum Verschwinden bringen. Sie besteht demnach nur aus *Traubenzucker*

---

[1]) Zeitschr. Biol. 27, 81. — [2]) ? Vgl. JB. f. 1881, 987.

(resp. *Phlorose*). 9. Nicht nur das Phloridzin, sondern auch das Phloretin bewirkt Glycosurie. Dies leisten jedoch nicht mehr die Spaltungsproducte des Phloretins: die Phloretinsäure und das Phloroglucin. 10. Phloridzin bewirkt Zuckerausscheidung unter allen Ernährungsverhältnissen, bei reiner Fleisch- und Kohlenhydratkost ebenso, wie im Hunger und bei reiner Fettkost. Der Phloridzindiabetes ist demnach der schweren Form des menschlichen *Diabetes* analog. 11. Die Zuckerausscheidung beginnt circa drei Stunden nach Eingabe des Phloridzins, steigt dann rasch an und fällt schliefslich wieder rasch ab, offenbar entsprechend der raschen Resorption und Wiederausscheidung letzterer Verbindung. Nach circa 33 Stunden war sie in dem betreffenden Versuche beendet. 12. Der procentuale Zuckergehalt der Phloridzin*harne* ist sehr beträchtlich. Als Minimum wurde 6 Proc., als Maximum 13,5 Proc. gefunden. 13. Die absolute Höhe der Zuckerausscheidung ist abhängig von der eingegebenen Phloridzinmenge. Sie steigt mit dieser. 14. Ferner ist die absolut ausgeschiedene Zuckermenge bei Fleisch- und Kohlenhydratkost abhängig von der zugeführten Nahrungsmenge. Je mehr Fleisch oder Kohlenhydrate, um so mehr Zucker. Daher kann bei Fleischkost ebenso viel und mehr Zucker entleert werden, als bei Kohlenhydratkost, wenn nur erstere im Verhältnisse reichlicher ist. 15. Nimmt man bei Kohlenhydratkost als maximale theoretisch zu erwartende Zuckermenge den gesammten aus ihr zu bildenden Zucker, bei Fleischkost aber diejenige Menge an, welche dem Kohlenstoffgehalte des in ihr enthaltenen *Eiweifses* entspricht, nach Abzug des zum Aufbau des Harnstoffs nöthigen Kohlenstoffes, so ergiebt sich bezüglich des Verhältnisses des wirklich gefundenen zu diesem theoretisch möglichen Zucker Folgendes: Bei Fleisch- und Kohlenhydratkost wird nur ein kleiner Theil des theoretisch möglichen Zuckers im Harn entleert. Das Vermögen, den Zucker normal zu verwerthen, ist also auch beim schweren Diabetes nur geschädigt, nicht vernichtet. 16. Bei Fleischkost erscheint auffallender Weise relativ mehr Zucker im Harn, als bei Kohlenhydratkost. Wahrscheinlich beruht dies auf langsamerer Resorption der Stärke, so dafs ein Theil derselben der rasch wieder abnehmen-

den Phloridzinwirkung entgeht. 17. Die Zuckerausscheidung im Hunger und bei Fettkost ist sehr beträchtlich. Der relative Zuckerverlust ist in beiden Fällen viel gröfser, als bei Kohlenhydrat- und Fleischkost. 18. Die Eiweifszersetzung wird durch Phloridzin bei reichlicher Fleischkost nicht oder nur unbedeutend vergröfsert. 19. Wohl ist dies aber, und zwar sehr beträchtlich, im Hunger der Fall. Hier kann die Steigerung 100 Proc. betragen. 20. Bei Fettzufuhr ist im Phloridzindiabetes die Steigerung der Eiweifszersetzung geringer, als im völligen Hunger. 21. Noch mehr als durch Fettzufuhr wird durch Kohlenhydratkost die Steigerung des Eiweifszerfalles im Phloridzindiabetes beschränkt.

M. Cremer und Ad. Ritter[1]) haben durch subcutane Injection von *Phloridzin-* und *Phloretin*-Lösungen beim *Huhn* und beim *Kaninchen* regelmäfsig *Diabetes* erzeugt.

F. Voit[2]) hat das *Verhalten des Milchzuckers beim Diabetiker* untersucht. Er fand, dafs nach Einfuhr mäfsiger Milchzuckermengen im Harne eine Vermehrung des Traubenzuckers erfolgt, dafs aber kein Milchzucker ausgeschieden wird.

C. Mazzetti[3]) hat den *Einflufs der Milz auf die Indicanausscheidung im Harne* untersucht und sowohl durch die klinische Beobachtung, als durch das Thierexperiment nachgewiesen, dafs die Milz im normalen Zustande die Indicanausscheidung, resp. dessen Bildung behindert, wahrscheinlich dadurch, dafs sie die Fäulnifsvorgänge im Verdauungstracte herabsetzt.

H. Rosin[4]) hat die Annahme, dafs die *rothen Farbstoffe* mancher normaler und pathologischer *Harne* zu dem *Indigoroth* in Beziehung stehen, experimentell geprüft. Zunächst wurde aus dem Indigo das Indigoroth dargestellt und mit dem von Baeyer[5]) künstlich dargestellten Indigoroth verglichen, beide erwiesen sich identisch; sodann wurde aus Menschenharn und Thierharnen, besonders aus Pferde- und Ochsenharn, das Indigoroth bereitet und verglichen, auch dieses erwies sich identisch mit dem pflanzlichen Indigoroth. Fafst man die Entstehungsweisen des Indigo-

---

[1]) Zeitschr. Biol. 28, 458. — [2]) Daselbst, S. 353. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 18, 65. — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 710. — [5]) Indirubin, JB. f. 1883, 835 f.

rothes zusammen, so ergiebt sich, dafs sie alle in einer Zersetzung und Oxydation der Indoxylverbindungen bestehen, die bald mit Säuren und Oxydationsmitteln erreicht wird, bald ähnlich wie in der Pflanze durch Gährung und Fäulnifs erfolgt. Neben Indigoroth entsteht stets *Indigoblau* in wechselnder Menge, in der Wärme mehr von dem ersteren, in der Kälte mehr von dem letzteren. Eine Reihe bekannter rother Harnfarbstoffe ist mit dem Indigoroth identisch, verschieden davon ist der Skatolfarbstoff und das *Urorose͏̈in* von Nencki und Sieber[1]), ferner der rothe Farbstoff, welcher aus dem gelben Harnfarbstoff beim Zusatz von Säuren entsteht, das *Uroërythrin*, *Urohämatin*, *Giacosa's Farbstoff*, und das *Urorubrohämatin*. Durch einfache Sublimation läfst sich das Indigoblau zum Theil in Indigoroth umwandeln. Aus dem Harne konnten auch braune Farbstoffe extrahirt werden, welche wahrscheinlich mit den gleich gefärbten des Pflanzenindigos übereinstimmen.

E. Salkowski[2]) hat in drei *Harn*proben, die von drei weiblichen Patienten herrührten, welche *Sulfonal* genommen hatten, *Hämatoporphyrin* nachgewiesen. Er prüfte sorgfältig vergleichend das spectroskopische Verhalten der Harne, dasjenige des in den Harnen enthaltenen Farbstoffes gegen Lösungsmittel, sowie gegen Reagentien, und arbeitete ein Verfahren zum Nachweis des Hämatoporphyrins im Harn für klinische Zwecke aus. In Bezug auf die klinische Bedeutung der *Hämatoporphyrinurie* hebt Salkowski hervor, dafs die Ausscheidung erheblicher Mengen von Hämatoporphyrin nicht gleichgültig ist, weil diese einen Verlust des Organismus an Blutfarbstoff bedeutet. Mag nun der Verlust an Blutfarbstoff direct als Schädigung für den Organismus in Betracht kommen oder nicht, jedenfalls geht aus den bisherigen Beobachtungen hervor, dafs diese neue Krankheit für das davon betroffene Individuum eine sehr ernste Erscheinung ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Hämatophorphyrinurie mit dem Sulfonalgebrauch in ursächlichem Zusammenhange steht und

[1]) JB. f. 1882, 1217. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 286; Chem. Centr. 1891a, 678.

es erwächst daher dem Arzte die Pflicht, bei Sulfonalgebrauch den Harn genau zu controliren und, sobald dieser dunkle Färbung zeigt, das Sulfonal auszusetzen.

M. Nencki[1]) hat in dem nach *Spargelgenufs* entleerten *menschlichen Harn Methylmercaptan* nachgewiesen.

W. Preyer[2]) erörterte, dafs die *Schwefelsäureausscheidung bei Meeresschnecken* weder bei der Verdauung noch zum Aushöhlen von Felsen und zum Einbohren verwendet wird, dafs vielmehr das saure Secret beim Angriff auf andere Thiere und bei der Vertheidigung eine Rolle spielt. Er trug ferner eine Hypothese von R. Semon vor, der zu Folge diese saure Flüssigkeit dazu dient, die mit vielen Kalkgebilden versehenen Seethiere, welche die Lieblingsnahrung von Dolium bilden und sehr schwer mechanisch zu zerkleinern sind, zu befeuchten, wodurch sie leicht zerreiblich werden. Eine weitere Wirkung der Schwefelsäureausscheidung ist die, dafs die Organe der Seesterne, welche ihre Fortbewegung und das Anhaften bewirken, an dieser Function gehindert werden.

P. Giacosa[3]) beschrieb ein von *Agelastica Alni* abgesondertes, nach *Bittermandelöl* riechendes Secret.

M. Levy[4]) hat eine zoochemische Untersuchung der *Mitteldarmdrüse (Leber)* von *Helix pomatia* vorgenommen, dieselbe ergab: 1. Die Mitteldarmdrüse ist eine Verdauungsdrüse, für die es kein Analogon bei den Darmdrüsen der höheren Thiere giebt. 2. Die organische Substanz der Drüse ist Sommer und Winter an Gewicht gleich. 3. Der Zucker und das fettemulgirende Ferment verschwinden im Winterschlafe. 4. Beim Winterthiere kommen im grofsen Ganzen dieselben Stoffe in der Drüse vor, wie beim Sommerthiere. 5. In der Mitteldarmdrüse findet sich gewöhnliches Glycogen mit Sinistrin. 6. Diese letztere Drüse enthält ein diastatisches, peptisches, aber kein tryptisches Ferment. 7. Das fettemulgirende Ferment ist nicht identisch mit dem Histozym. 8. Rohe Stärke wird vom Thiere verdaut.

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 206. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 99. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 13, 232. — [4]) Zeitschr. Biol. 27, 398.

W. Engel[1]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *organischen Grundsubstanz* der *Reptilieneierschalen*, der *Buntzellendeckel* von *Wespen* und der *Eihäute* von *Aplysia* geliefert. Die Eischalen von Schlangen und Eidechsen, welche untersucht wurden, bestanden aus *Elastin*. Die Grundsubstanz der Brutzellendeckel der Wespen zeigte ganz das Verhalten des *Fibroïns*. Die Grundsubstanz der Eihaut von Aplysia ist nach ihrem Verhalten zu den *Kreatinen* zu rechnen.

A. und P. Buisine[2]) gaben einen Weg zur Untersuchung des *Bienenwachses* auf *Verfälschungen* an. 1. Es ist der Wassergehalt zu bestimmen, er soll 1 Proc. nicht übersteigen. 2. Eine gewogene Menge der Wachsprobe ist mit Chloroform oder Terpentinöl zu behandeln. Reines Wachs löst sich in diesen Lösungsmitteln vollständig auf, bleibt etwas ungelöst, so kann es abfiltrirt, gewogen und näher untersucht werden. 3. Man bestimmt Schmelzpunkt und specifisches Gewicht. Der Schmelzpunkt des gelben Bienenwachses liegt bei 62 bis 64°, des weifsen bei 63 bis 64°; das specifische Gewicht beträgt 0,962 bis 0,967. 4. Man wäscht ungefähr 20 g des zu untersuchenden Wachses wiederholt mit heifsem Wasser, filtrirt das Waschwasser und bestimmt dessen Säuregehalt mit Normallauge. Die Waschwässer von reinem Bienenwachs enthalten wenig Säure, jene von Pflanzenwachs viel mehr. In den Waschwässern kann man auch die dem Wachse etwa zugesetzten Farbstoffe erkennen. 5. In dem mit heifsem Wasser gewaschenen und nachher getrockneten Wachse bestimmt man den Gehalt an freien Säuren, denjenigen der gesammten Säuren, sowie den an ungesättigten Säuren mittelst Jod, ferner das Volumen des beim Erhitzen mit Aetzkali frei werdenden Wasserstoffes und den Gehalt an Kohlenwasserstoffen. In einer Tabelle sind die Werthe, welche mittelst dieser Bestimmungen sowohl aus Wachs, als auch aus den gebräuchlichen Verfälschungsmitteln erhalten werden, zusammengestellt.

F. Lafar[3]) hat eine Handelssorte von *Cochenille-Carmin*

[1]) Zeitschr. Biol. 27, 374. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 5, 654. — [3]) J. pr. Chem. [2] 43, 130.

analysirt und die Angabe von Liebermann[1]), dafs in diesem Carmin auf je 1 Mol. Thonerde 2 Mol. Kalk resp. Magnesia vorhanden sind, bestätigt gefunden.

L. Hougounenq[2]) hat den *Einflufs der Weine auf die Pepsinverdauung* untersucht und ist zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Alle Weine, ohne Ausnahme, behindern die Pepsinwirkung, und zwar die an Alkohol, Weinstein und Farbstoff reichsten am meisten. 2. Die Farbstoffe der natürlichen Weine wirken im Vereine mit dem Alkohol und Weinstein hemmend auf die Pepsinverdauung. 3. Die Acidität normaler Weine vermag nicht die Pepsinwirkung herbeizuführen, sie scheint die letztere zumeist nicht zu unterstützen. 4. Von den Farbstoffen, welche bei Verfälschungen dem Weine zugesetzt werden, wirken *Methylenblau*, *Azoflavin* und besonders *Fuchsin* hemmend auf die Pepsinwirkung, die Pflanzenfarbstoffe der Malve, des Hollunders erweisen sich ebenso wie das Oenolin schädlich. 5. Gegypste Weine wirken auf die Pepsinverdauung weniger verlangsamend ein als Naturweine.

Abelous[3]) isolirte die *Mikroben des Magens im normalen Zustande* und ermittelte deren *Wirkung auf die Nahrungsstoffe*. Er fand in Seinem Magen 16 Mikroorganismen, darunter 7 bekannte; sie resistiren sämmtlich lange im künstlichen Magensafte, besonders wenn sie Sporen enthalten. Vier derselben peptonisiren *Caseïn*, ohne die Milch zu coaguliren, neun davon coaguliren die *Milch* und lösen dann das Coagulum, endlich vier coaguliren die Milch, ohne das Coagulum aufzulösen. *Fibrin* und *Glutin* wird von diesen Mikroben mehr oder weniger kräftig angegriffen, *Milchzucker* und *Saccharose* mehr oder weniger leicht invertirt, *Glycose* und *Stärke* mehr oder weniger vollständig zerlegt; diese Mikroben entfalten ihre Hauptthätigkeit wahrscheinlich erst im Darme.

Zawadsky[4]) fand im *normalen menschlichen Pankreassafte*, den Er der Pankreasfistel einer jungen Frau entnahm, Folgendes:

---

[1]) JB. f. 1872, 842. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 5, 849. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 461. — [4]) Chem. Centr. 1891 b, 263.

Wasser	86,405	Proc.
Organische Substanzen	13,251	„
Proteïnstoffe	9,205	„
Alkoholextract	0,827	„
Salze (Chloride, Phosphate, Sulfate, Natron, Kali, Kalk, Eisen)	0,344	„

R. Külz[1]) hat beobachtet, dafs bei der Einwirkung des *pankreatischen Saftes* auf Fibrin *Cystin* entstand. Ueber die Abstammung desselben müssen weitere Untersuchungen Aufschlufs geben.

A. Macfadyen, M. Nencki und N. Sieber[2]) haben Untersuchungen über die *chemischen Vorgänge im menschlichen Dünndarm* angestellt und zwar an einer Frau, der ein gangränöses Darmstück entfernt und ein Anus praeternaturalis angelegt werden mufste. Das excidirte Darmstück war das in das Coecum einmündende Ende des Ileum. Der aus der Fistelöffnung durch ein eingelegtes kurzes Schlauchstück ausfliefsende Darminhalt wurde gesammelt und untersucht. Bei vorwiegend animalischer Nahrung war die Masse dünnbreiig, durchschnittlich aus 5 Proc. festem Rückstand und 95 Proc. Wasser bestehend, bei vegetabilischer Nahrung (Erbsenmufs) wurde der Darminhalt consistenter mit einem durchschnittlichen Gehalte von 10 Proc. an festem Rückstand. Bei möglichst sorgfältiger Sammlung alles aus der Fistel Ausfliefsenden betrug die 24stündige Menge bei dünnbreiiger Consistenz im Maximum 550 g, bei dickflüssiger jedoch 232 g. Um zu erfahren, wann die genossene Nahrung in den Dickdarm übertritt und wie lange der Speisebrei im Dünndarm verweilt, wurden in einem Versuche gekochte, nicht zerdrückte Erbsen gegeben, die unverändert aus der Fistel ausflossen, andererseits ferner Salol als Erkennungszeichen benutzt. Nach diesen Versuchen gelangt der Speisebrei frühestens 2 Stunden nach der Nahrungsaufnahme in den Dickdarm, die Entleerung dauerte 9 bis 14 Stunden. Je kürzer der Darminhalt im Darm verweilt, um so wasserreicher ist er. Der bei einer vorwiegend aus Eiweifs bestehenden Nahrung aus der Fistel fliefsende Darminhalt war

[1]) Zeitschr. Biol. 27, 415. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 311.

durch Bilirubin gelb bis gelbbraun gefärbt, in der Regel fast geruchlos, von etwas brenzlichem und an flüchtige Fettsäuren, seltener schwach fauligem, an Indol erinnerndem Geruche, meist dünnflüssig, doch auch dicklich bis zu Salbenconsistenz; unter dem Mikroskope zeigte er durch Gallenfarbstoff gefärbte quergestreifte Muskelfasern, Detritusmassen, Pigmentkörner, Eiweifs-, Mucin- und Gallensäureflocken, Pflanzenfasern, sowie zahlreiche Bacterien; bei vorwiegend stärkehaltiger Nahrung überwiegen Stärkekörner. Die Reaction des in das Coecum gelangenden Speisebreies war normaler Weise sauer, der durchschnittliche Säuregrad, auf Essigsäure bezogen, betrug 1 Prom. Der filtrirte Darminhalt enthielt: in der Hitze coagulirendes Eiweifs, Mucin, Peptone, die Umwandlungsproducte der Stärke, wie Dextrin und Zucker, inactive Milchsäure, Paramilchsäure, flüchtige Fettsäuren, Gallensäuren und Bilirubin; an der Luft färbte sich der Darminhalt grün in Folge von Bilirubinbildung. Es wurden häufig quantitative Bestimmungen des gelösten Eiweifses, Zuckers und der freien Säure ausgeführt; die *Eiweifs*menge beträgt weniger als 1 Proc., der *Zucker*gehalt schwankte zwischen 0,3 und 4,75 Proc., der höchste Säuregrad betrug 0,21 Proc. Wird der Speisebrei mit Natronlauge vermischt, so ist kein Ammoniakgeruch wahrzunehmen, erst beim Erwärmen tritt schwach ein solcher nach Ammoniak und Trimethylamin auf. Sehr beachtenswerth ist der Befund, dafs der Speisebrei durch die ganze Länge des Dünndarmes saure Reaction behält, welche unzweifelhaft von organischen Säuren, hauptsächlich Essigsäure, herrührt; freie Salzsäure wurde niemals gefunden. Die Schleimhaut des Ileums reagirte alkalisch, der dieselbe benetzende Speisebrei aber sauer. Die in den meisten Handbüchern enthaltene Angabe, dafs der *Chymus* schon in den oberen Theilen des Darmes neutralisirt werde und in den unteren gewöhnlich alkalisch reagire, ist unrichtig, die alkalische Reaction beginnt erst im Dickdarm, nachdem der Speisebrei die Ileocoecalklappe passirt hat. Es sollte geprüft werden, welchen Antheil die zahlreichen vorhandenen *Spaltpilze* an der Zersetzung des Speisebreies im Dünndarm haben; die saure Reaction, der nur schwache und nicht immer faulige Geruch

sprachen schon gegen intensivere Zersetzung durch *Bacterien*, immerhin war es möglich, dafs sich die ersten Umwandlungsproducte des Eiweifses, also Amidosäuren und aromatische Säuren, finden. Demnach wurden gröfsere Mengen des Darminhaltes verarbeitet. Von Gasen wurden nur Kohlensäure und eine Spur Schwefelwasserstoff nachgewiesen, Methylmercaptan fehlte, auch Indol und Skatol konnten nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Phenylpropionsäure, Skatolessigsäure und aromatische Oxysäuren, Leucin und Tyrosin; dagegen waren flüchtige Fettsäuren, vornehmlich Essigsäure, ferner inactive Milchsäure und Paramilchsäure, sowie *Bernsteinsäure* leicht nachzuweisen; Urobilin war nicht vorhanden, dasselbe entsteht erst im Dickdarm. Die in dem Darminhalte in grofser Menge vorhandenen Spaltpilze wurden in Reinculturen isolirt und auf ihr Verhalten gegen Eiweifs und Zucker geprüft. Im Dünndarm wird demnach das Eiweifs gar nicht oder nur ausnahmsweise in geringer Menge durch Mikroben zersetzt, dagegen zersetzen die im Dünndarm befindlichen Mikroben reichlich *Kohlenhydrate* unter Bildung beider Milchsäuren, Essigsäure, Bernsteinsäure und Aethylalkohol; diese Säuren vermehren die Acidität des aus dem Magen kommenden Chymus so stark, dafs das Alkali der Galle, des Pankreassaftes und der ganzen Dünndarmmucosa zur Neutralisation nicht ausreicht. Von dem Darminhalt wurde auch die Asche dargestellt und analysirt, der Gehalt daran betrug 8,33 bis 8,6 Proc., von den Basen waren nur 19,9 bis 39,54 Proc. an Mineralsäuren, der Rest war an organische Säuren gebunden. Durch den sauren Magensaft und Dünndarminhalt werden vorzüglich die Eiweifs zersetzenden Bacterien getödtet, welche empfindlicher sind, als die, welche Kohlenhydrate zersetzen. Für die Verdauung und Resorption im Dickdarm blieben vom Eiweifs nur 14,25 Proc. übrig, 85,75 Proc. wurden vom Magen und Dünndarm aus resorbirt, Kohlenhydrate jedoch nicht in dem Mafse resorbirt. Durch die geschilderten Untersuchungsresultate wird die von Pasteur angeregte Frage, ob die Spaltpilze zur Zersetzung der Nahrungsstoffe im Darmcanal nothwendig seien, zunächst für den Menschen im verneinenden Sinne beantwortet.

T. L. Brunton und J. Th. Cash[1]) haben Ihre[2]) Untersuchungen über die Beziehungen zwischen *chemischer Constitution* und *physiologischer Wirkung* fortgesetzt, Sie haben diesmal die Wirkungen des *Benzols* mit denen einiger Substitutionsproducte desselben verglichen und dadurch bestimmt, welche Veränderungen in der Wirkung des Benzols eintreten, wenn Wasserstoff durch Halogene, Alkoholradicale, durch die Hydroxylgruppe, Nitrogruppe und Amidgruppe vertreten wird.

G. Oddo[3]) hat Untersuchungen über die *Beziehungen* zwischen *chemischer Constitution* und *physiologischer Wirkung* für einige Verbindungen der aromatischen Reihe angestellt.

W. Gibbs und E. T. Reichert[4]) haben die *Wirkung* folgender Substanzen *auf Thiere* untersucht: *salzsaures Phenylhydrazin*, *salzsaures o-Tolylhydrazin*, *salzsaures p-Tolylhydrazin*, *Toluylendiamin*, *Dinitrophenol*, *Trinitrophenol*, *Mononitrobenzol*, *Dinitrobenzol*, *Formamid*, *Acetamid*, *Propionamid*, *Benzamid*, *Oxamid*, *Sulfocarbamid*, *Pyromucamid*, *Formanilid*, *Acetanilid*, *Benzanilid*, *Nitroprussidnatrium*, *Nitroso-β-Naphtol*, *Nitromethan*, *Nitrosodiäthylen*, *Hydroxylamin*, *Aldehydammoniak*, *Furfurol-Natriumdisulfit*, *Oxaminsäure*, *Cyanursäure* und mehrere *Alkohole*.

S. Jourdain[5]) hat eine Notiz über *Vergiftung durch Muscheln* veröffentlicht, welche die verschiedenen Ansichten über die Ursache dieser Vergiftung bespricht und einige einschlägige Fälle ganz kurz mittheilt.

L. Finazzi[6]) hat die *Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes auf das Blut* untersucht, indem Er Fröschen, Kaninchen und Hunden dasselbe subcutan injicirte und die Thiere darauf beob achtete.

D. Labré und Oudin[7]) haben die physiologische und therapeutische *Wirkung des Ozons* studirt. Sie bedienten sich dazu einer Mischung von Luft und Ozon, welche 0,11 bis 0,12 mg Ozon im Liter enthielt und anstandslos längere Zeit eingeathmet

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **49**, 311. — [2]) JB. f. 1887, 2344. — [3]) Gazz. chim. ital. **21**b, 237. — [4]) Am. Chem. J. **13**, 289, 361. — [5]) Compt. rend. **112**, 106. — [6]) Ann. chim. farm. [4] 13, 368. — [7]) Compt. rend. **113**, 141.

werden kann. Athmet ein Mensch, dessen Blut nur 10 bis 11 Proc. Hämoglobin enthält, 1/4 Stunde lang diese ozonhaltige Luft ein, so steigt der Hämoglobingehalt um 1 Proc., sinkt aber wieder, wenn die Einathmung nicht wiederholt wird; wird dieselbe aber täglich wiederholt, so steigt der Hämoglobingehalt allmählich bis zur Norm an. Ist dieser Hämoglobingehalt vor der Ozoneinathmung normal, so erscheint er nach der Einathmung nicht vermehrt. Nach einschlägigen Versuchen scheint das Ozon die *Tuberkelbacillen* zu tödten, wenn es längere Zeit auf dieselben einwirkt. Bei der Ozonerzeugung auf elektrischem Wege werden von den Elektroden Metalltheilchen abgelöst und durch den Ozonstrom fortgetragen; dieser Vorgang könnte möglicher Weise in der Therapie Verwendung finden.

G. Johnson [1]) hat Experimente zur Erklärung der *Asphyxie* angestellt und dabei beobachtet, dafs *Stickstoff* nahezu ebenso *anästhesirend* wirkt, wie das Stickoxydul.

J. Brandl und H. Tappeiner [2]) haben die *Ablagerung von Fluorverbindungen im Organismus* nach *Fütterung mit Fluornatrium* studirt. Die bezüglichen Versuche haben gelehrt, dafs in der Nahrung enthaltene lösliche Fluorsalze in bedeutender Menge im Körper abgelagert werden. Ein grofser Theil davon findet sich in den Knochen in Form einer krystallinischen Verbindung, welche höchst wahrscheinlich Flufsspath ist.

O. Loew [3]) hat das Verhalten der *Stickstoffwasserstoffsäure* gegen *lebende Organismen* untersucht.

H. Dreser [4]) hat einen Beitrag zur *Toxicologie des Kohlenoxydes* geliefert. Mittelst des Hüfner'schen [5]) Spectrophotometers wurde zuerst bestimmt, wie viel Procente von dem *Blutfarbstoffe* eines Thieres bei dem Eintritte des Todes in die Kohlenoxydverbindung umgewandelt sind. Der Tod trat ein (wenn die Erstickungsconvulsionen vermieden sind), sobald die respiratorische Capacität des Blutes für Sauerstoff auf durchschnittlich 30 Proc. herabgegangen ist; bei besonders langsam ausgeführten Ver-

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 49, 144. — [2]) Zeitschr. Biol. 28, 518. — [3]) Chem. News 64, 276, 288, 300. — [4]) Chem. Centr. 1891 b, 716. — [5]) JB. f. 1877, 181.

giftungen kann die respiratorische Capacität bis gegen 20 Proc. sinken. Es kommt also selbst in den stärksten Graden der Kohlenoxydvergiftung nie zu einer vollständigen Verdrängung des Sauerstoffes aus dem Blute. Es wurde auch festzustellen versucht, wie weit bei einem in kohlenoxydhaltiger Luft vergifteten, ohnmächtig und hülflos gewordenen Individuum der Sauerstoffgehalt des Blutes heruntergegangen ist und wie sich die Wiedererholung vollzieht; es wird gezeigt, dafs die Inhalation reinen Sauerstoffes für die Therapie der Kohlenoxydvergiftung von wesentlichem Vortheil ist. Die dosis letalis beträgt für ein Kaninchen rund 0,0115 g pro Kilogramm Thier; um einen 70 kg schweren Menschen zu tödten, wären demnach 0,805 g Kohlenoxyd nöthig. Behufs gerichtlichen Nachweises hat Dreser am Hüfner'schen Apparate (l. c.) die Werthe der vier Extinctionscoëfficienten, je zwei für Sauerstoffhämoglobin und je zwei für Kohlenoxydhämoglobin bestimmt. Der Werth σ_0 betrug im Mittel 1,557, σ_c 1,128, der Werth $m = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_c} = 1{,}419$ und der Procentgehalt des noch unverändert gebliebenen Sauerstoffhämoglobins beträgt für Menschenblut $x = \frac{1{,}419\,(\sigma - 1{,}128)}{0{,}419\ \sigma - 0{,}043}$.

C. Jakobj[1]) hat eine Untersuchung über das *Schicksal der in das Blut gelangten Eisensalze* durchgeführt, deren Ergebnisse Er, wie folgt, zusammenfafst: Von dem in das Blut injicirten Eisensalz wird innerhalb der nächsten Stunden nach der Injection nur ein sehr kleiner Theil (etwa 10 Proc.) mit dem Harn, Darmsecret und der Galle zur Ausscheidung gebracht, die Hauptmasse (gegen 50 Proc.) wird in der Leber, der Rest in anderen Organen (Milz, Niere, Darmwand) deponirt, und zwar ist diese Ablagerung innerhalb 2 bis 3 Stunden beendet, so dafs nach dieser Zeit das Blut von dem eingeführten Metall befreit ist.

Laborde[2]) hat Versuche über die *Wirkung der Strontiansalze* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs dieselben für den Organismus unschädlich sind.

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 256. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 421.

J. Bernstein-Kohan [1]) hat die *Wirkungen des Wolframs*, J. Woroschilsky [2]) die *Wirkungen des Urans* eingehend untersucht.

Y. Inoko [3]) hat die Wirkungen des *Adonins*, eines Glycosides aus *Adonis amurensis* (dieser JB., S. 2182), untersucht.

Mielsner [4]) hat die *Wirkungen des Allylalkohols* studirt.

H. Meyer [5]) hat die *Wirkungen der Aloïne* und der Bromsubstitutionsproducte derselben untersucht.

A. Mallèvre [6]) hat eine Untersuchung über die *giftige Wirkung des Amidoacetals* angestellt.

C. Binz [7]) hat durch einschlägige Experimentaluntersuchungen bezüglich der *Umwandlung* des *Bromoforms* im Warmblüter nachgewiesen, dafs die einverleibte Verbindung zum Theile als Bromid im Harne erscheint.

A. M. Levin [8]) hat die *Wirkungen des Camphers* und einiger Derivate desselben studirt.

J. Pohl [9]) hat Versuche über *Aufnahme* und *Vertheilung* des *Chloroforms* im thierischen Organismus angestellt; dieselben haben ergeben, dafs das Chloroform im circulirenden Blute vorwiegend an die rothen Blutkörperchen gebunden wird, diese Bindung ist eine lockere, mittelst Luftdurchleiten lösbare. Das Bindungsvermögen der *rothen Blutkörperchen* beruht auf ihrem Gehalte an Cholesterin und Lecithin. Es giebt Stadien der Narkose, in denen das Gehirn mehr Chloroform enthält, als das zuführende Blut, in der Leber wurde weniger hiervon gefunden als im letzteren. Im Allgemeinen wird das im Blute locker gebundene Chloroform rascher und in gröfserer Menge zu solchen Organen übertreten, die reichlich in Chloroform lösliche Bestandtheile enthalten.

C. Binz [10]) hat einen Beitrag zur *Toxicologie* des *Caffeïns* [11]) geliefert.

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 367. — [2]) Daselbst, S. 368. — [3]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 302. — [4]) Chem. Centr. 1891b, 715. — [5]) Daselbst, S. 671; Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 186. — [6]) Pflüger's Arch. Physiol. 49, 484. — [7]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 201. — [8]) Ann. chim. farm. [4] 13, 187. — [9]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 239. — [10]) Daselbst, S. 186. — [11]) JB. f. 1890, 2283.

M. Albanese[1]) hat den *Einfluſs einiger Arzneimittel auf die Blutcirculation der Niere* untersucht. Die verwendeten Arzneimittel waren *Caffeïn*, *Chloral* und *Curare*.

R. Gottlieb[2]) hat calorimetrische Untersuchungen über die *Wirkungsweise* des *Chinins* und des *Antipyrins* angestellt.

Physiologische Untersuchungen über die *Cyanwasserstoffsäure* hat N. Gréhant[3]) ausgeführt.

P. Giacosa[4]) hat die Resultate von Experimentalstudien über die physiologische *Wirkung des Euphorins (Phenylurethans)* veröffentlicht.

A. Beorchia-Nigris[5]) hat einen Fall von *Exalginvergiftung* beobachtet und im Anschlusse daran Experimentaluntersuchungen über die *toxische Wirkung des Exalgins* angestellt.

E. Poulson[6]) theilte einige Beobachtungen über *Vergiftungen* mit *Filixextract* mit und gab eine Zusammenstellung der bisherigen chemischen und pharmakologischen Untersuchungen über dasselbe. Nach Seinen eigenen Untersuchungen ist der *giftige Bestandtheil des Filixextractes* die *Filixsäure*; diese kommt in zwei Modificationen vor, krystallisirt resp. unwirksam und amorph resp. wirksam. Die amorphe Modification ist die eigentliche Filixsäure, die krystallisirte deren Anhydrid, d. h. *Filicin*; die Säure läſst sich durch Kochen der concentrirten ätherischen Lösung in das Anhydrid überführen. Nach der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult kommt dem *Filicin* die Formel $C_{35}H_{40}O_{12}$ und der *Filixsäure* die folgende $C_{35}H_{42}O_{13}$ zu. Die Filixsäure ist für die therapeutische Verwendung sehr geeignet; im ätherischen Extracte der *Farnkrautwurzel* kommt sie in sehr wechselnder Menge vor, ist schwer zu dosiren, weshalb Vergiftungen nicht leicht zu vermeiden sein werden. Im ätherischen Extracte ist die Säure gelöst in fettem Oel enthalten und daher viel leichter resorbirbar.

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 13, 89. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 167. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 161. — [4]) Ann. chim. farm. [4] 14, 74. — [5]) Daselbst, S. 65. — [6]) Chem. Centr. 1891 b, 673.

Die physiologischen *Wirkungen* des *Gerontins* hat Grandis[1]) untersucht.

F. Dronke[2]) hat *Guajakol bei Lungenschwindsucht* als Arzneimittel angewendet und an den damit behandelten Individuen Stoffwechseluntersuchungen angestellt.

S. Fubini und A. Benedicenti[3]) haben Thierexperimente über die Wirkung des *Laudanins* angestellt.

A. Gürber[4]) hat eine Untersuchung über die *physiologischen Wirkungen der Lupetidine und verwandter Körper*, sowie deren *Beziehungen zu ihrer chemischen Constitution* ausgeführt.

Im Anschlusse daran behandelt J. Gaule[5]) die *Beziehungen zwischen Molekulargewicht, Molekularstructur und physiologischer Wirkung.*

J. Th. Cash und W. R. Dunstan[6]) haben die *physiologischen Wirkungen* der *Nitrite* der Fettreihe und deren Beziehungen zur chemischen Constitution untersucht.

S. Duplay und M. Cazin[7]) haben die *Wirkung des Phenols* auf die Thiere untersucht.

F. Kaudewitz[8]) hat den *Einfluſs von Pilocarpin und Atropin auf die Magenverdauung* untersucht.

Ch. Quinquaud[9]) bestätigt die Angaben v. Mering's über den *Phloridzindiabetes*[10]). Er beobachtete dabei eine momentane Herabsetzung des Stoffwechsels, vor der Rückkehr zur Norm ist der Stoffwechsel bisweilen kurze Zeit erhöht.

J. Neuberger[11]) hat die *Wirkungen des krystallisirten Podophyllins* ermittelt.

R. v. Engel[12]) hat die *Wirkungen des Protopins* durch Thierversuche studirt.

Canné[13]) hat pharmakologische Versuche über einige *Pyrazole*, insbesondere über die *Methylphenylpyrazolcarbonsäure* angestellt.

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 13, 370. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 466. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 14, 334. — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 232. — [5]) Daselbst, S. 235. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. 49, 314. — [7]) Compt. rend. 112, 627. — [8]) Chem. Centr. 1891 a, 416. — [9]) Ber. (Ausz.) 1891, 460. — [10]) S. 2312. — [11]) Chem. Centr. 1891 a, 368; Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 32. — [12]) Chem. Centr. 1891 a, 100. — [13]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 295.

C. Kornauth[1]) veröffentlichte Studien über das *Saccharin*[2]), die zu folgenden Schlüssen führen: 1. Dem Saccharinum purum Fahlberg's[3]) kommen schwache antiseptische Eigenschaften zu. 2. Die Verfütterung selbst der praktisch ganz unmöglichen Dosen von Saccharinum purum an Hund, Ente und Schwein, auch durch lange Perioden hindurch fortgesetzt, läfst in keiner Weise eine schädigende Wirkung auf deren Organismus erkennen. 3. Ebensowenig wird hierdurch der Ausnutzungscoëfficient des Futters vermindert. 4. Die behauptete Abneigung der Thiere gegen das Saccharin war in den betreffenden Fällen nur individuell, und läfst sich in keiner Weise verallgemeinern.

Ueber das *Verhalten des Santonins im thierischen Stoffwechsel* liegen Untersuchungen von M. Jaffé[4]) vor. Aus dem Harne von mit Santonin gefütterten Hunden und Kaninchen wurde ein Derivat erhalten, für welches der Name *Santogenin* vorgeschlagen wird. Dieses krystallisirt in Tafeln, Blättchen oder Nadeln, ist stark linksdrehend, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr wenig löslich, leicht löslich in heifsen, alkalischen Laugen; seine Zusammensetzung ist $C_{30}H_{36}O_9$, hiernach wahrscheinlich eine molekulare Verbindung von *Mono-* und *Dioxysantonin*, $C_{15}H_{18}O_4 . C_{15}H_{18}O_5$. Durch Einwirkung von Natronlauge entsteht daraus die unbeständige, wahrscheinlich zweibasische *Santogeninsäure*, $C_{30}H_{40}O_{11}$. Verdünnte Salpetersäure spaltet Santogenin bei 100° in Oxalsäure und Blausäure, Natriumamalgam erzeugt ein Reductionsproduct, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löst und wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{30}H_{40}O_8$ hat. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Santonin in alkalischer Lösung entsteht eine dem Reductionsproducte des Santogenins sehr ähnliche, rechtsdrehende Substanz, wahrscheinlich *Dihydrosantoninsäure*, $C_{15}H_{22}O_4$.

J. Munk[5]) hat die *Wirkung der Seifen*, bei intravenöser Application derselben, untersucht, und festgestellt, dafs die Natronseifen die Herzthätigkeit in eigenthümlicher Weise schädigen.

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 38, 241. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2289. — [3]) JB. f. 1885, 2098. — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 1890. — [5]) Daselbst, S. 281.

F. A. Foderá[1]) hat eine Experimentaluntersuchung über die *Wirkung des Strychnins* vorgenommen.

A. Curci[2]) hat die *Wirkung und Umwandlung des Toluols im Organismus* studirt. Das Toluol wirkt, wie die angestellten Thierversuche lehren, paralysirend und excitirend; ein Theil desselben wird als Benzoësäure, ein anderer sodann als *p-Oxybenzoësäure*, höchst wahrscheinlich gepaart mit Glycocoll, im Urin ausgeschieden. Es dürfte demnach zuerst im Organismus p-Kresol gebildet und dieses danach in Paraoxybenzoësäure umgewandelt werden.

Barth und Rumpel[3]) haben die *Wirkungen des Trionals* und *Tetronals* beschrieben.

E. Laves[4]) hat die *physiologische Wirkung einiger neuer Trisulfone* geprüft.

R. Koch[5]) beschrieb Seine neue Methode zur *Behandlung der Tuberculose* und die dazu verwendete *Lymphe.*

E. Metchnikoff[6]) hat einen Aufsatz über das *Tuberculin* veröffentlicht, in welchem Er an der Hand der Literatur den Werth und die Bedeutung desselben klarstellt.

M. Minkiewicz[7]) hat die *Wirkungen* zweier aus *Urechites suberecta* dargestellter Präparate, der *Urechitsäure* und des *Urechitylkosids*, experimentell geprüft.

L. Butte[8]) hat die *Wirkung von Medikamenten*, insbesondere des *Valerianaextractes, auf die Zersetzung des Blutzuckers* studirt.

P. Marfori[9]) hat den Einfluſs des *Veratrins* auf die *Muskelcontraction* untersucht.

P. Albertoni[10]) hat Experimentaluntersuchungen angestellt über die Absorption und *Wirkung der Zuckerarten* im thierischen Organismus.

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 14, 259. — [2]) Daselbst [4] 13, 209. — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 109. — [4]) Arch. Pharm. 229, 448. — [5]) Deutsch. med. Wochenschr. 1891; Monit. scientif. [4] 5, 178. — [6]) Monit. scientif. [4] 5, 724, 965. — [7]) Chem. Centr. 1891 a, 367. — [8]) Compt. rend. 112, 347. — [9]) Ann. chim. farm. [4] 13, 117. — [10]) Daselbst, S. 145.

Gährung, Fäulnifs und Fermente.

a) Gährung und Fäulnifs.

A. Herzen[1]) besprach die *Rolle der Mikroben bei gewissen Gährungen*, um damit zu zeigen, dafs die Entwickelung von Mikroben nicht immer die primäre Ursache der fermentativen Zersetzungen vorstellt, sondern dafs dieselbe manchmal erst im Gefolge einer spontanen Zersetzung des Nährmediums auftritt. Wird *Wein*, welcher leicht säuert, mit *Borsäure* (0,5 Proc.) versetzt, so wird die Entwickelung von Mikroben darin verhindert, inficirt man aber Borsäure (5 Proc.) oder Essigsäure (5 bis 10 Proc.) mit dem in Essig verwandelten Wein, so vermehren sich die Mikroben in diesen Flüssigkeiten. Die Borsäure hat also die Entwickelung der Mikroben im Wein nicht verhindert, sondern die von denselben unabhängige Säuerung desselben; der Wein mit 0,5 Proc. Borsäure geht in Essig über, wenn man demselben einige Tropfen Essigsäure hinzufügt. Für die Fäulnifs des *Fleisches* nimmt der Obige an, dafs derselben eine spontane Umsetzung vorhergeht; dieselbe läfst sich beobachten, wenn man gröfsere Stücke Fleisch für mehrere Stunden in Borsäurelösung legt, welche mit Natriumborat neutralisirt worden ist. Die inneren Theile nehmen allmählich einen faden, säuerlichen Geruch an, faulen aber erst bei Zutritt von Mikroorganismen.

Berthelot[2]) wies darauf hin, dafs die unter Wasserzersetzung vor sich gehende *Sumpfgasgährung* des *Düngers* mit der alkoholischen Gährung der Kohlenhydrate in Vergleich zu stellen ist. Bei der Sumpfgasgährung bilden sich Sumpfgas und Kohlensäure in nahezu gleichem Volumen. Wenn man von den nur in geringer Menge vorhandenen resp. sich zersetzenden Stickstoffverbindungen absieht, so besteht die Zersetzung erleidende, sowie Sumpfgas und Kohlensäure liefernde Substanz der Hauptsache nach aus *Cellulosen* nebst Wasser und man kann den Verlauf der Gährung annähernd durch die Gleichung: $n C_6 H_{10} O_5 + n H_2 O = 3 n CO_2 + 3 n CH_4$ ausdrücken. Wie bei der alkoholischen

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 163. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 19, 513.

Gährung findet hierbei Bindung von Wasser statt. Aller Wasserstoff des letzteren tritt in das Sumpfgas ein und der Sauerstoff betheiligt sich an der Kohlensäurebildung. Die bei diesem Procefs frei werdende *Wärme* beträgt nach Untersuchungen des Obigen circa + 41,0 Cal. × n, eine Ziffer, welche etwas höher ist, als die bei der alkoholischen Gährung unter gewöhnlichen Verhältnissen frei werdende Menge. Obwohl sie von einem endothermischen Phänomen, Wasserzersetzung, begleitet ist, verläuft die Sumpfgasgährung der Kohlenhydrate, wie alle Gährungen im Allgemeinen, unter starker Wärmeentwickelung.

G. Tolomei[1]) untersuchte die *Einwirkung der Elektricität auf die Essiggährung*, indem Er den elektrischen Strom auf mit Mycoderma aceti versetzten Weifswein, dessen Alkoholgehalt durch Wasserzusatz auf 5 Proc. gebracht und der mit 3 Proc. Essigsäure versetzt war, einwirken liefs. Er fand, dafs durch die Einwirkung des elektrischen Stromes die Entwickelung des *Mycoderma aceti* nicht merklich beeinflufst zu werden scheint; dafs, wenn der Strom so stark ist, dafs er im Dunkeln zu leuchten anfängt, die Entwickelung des Mycoderma dadurch gehindert und sogar aufgehalten wird; dafs die der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzte Flüssigkeit nicht sterilisirt wird; dafs aber die Essiggährung darin immer mit geringerer Energie fortschreitet.

Derselbe[2]) untersuchte die *Wirkung der Sonnenstrahlen auf die Essiggährung*. Im Anschlufs an die Untersuchung von M. Giunti[3]) über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Entwickelung des Mycoderma aceti untersuchte Er die Einwirkung der verschiedenen, das weifse Licht zusammensetzenden farbigen Strahlen auf die Entwickelung des Mycoderma aceti, wobei Er fand, dafs jene, besagte Entwickelung hemmende Wirkung des Sonnenlichtes nur auf Rechnung der chemischen Strahlen desselben zu schreiben ist. Werden diese chemischen Strahlen aus dem Lichte entfernt, so entwickelt sich das Mycoderma aceti bei solchem Licht fast ebenso gut wie im Dunkeln.

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 279 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 380. — [3]) JB. f. 1890, 2297.

E. Hirschfeld [1]) berichtete über die *Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf Essigsäure- und Milchsäuregährung.* Zum Studium der Milchsäuregährung wurden Reinculturen des Hüppe'schen Milchsäurebacillus oder sauer gewordene Milch auf Nährlösungen mit einem Gehalt von 1,05 Proc. Milchzucker geimpft; zur Essigsäuregährung sodann schwach essigsaure, 5 procentige alkoholische Nährlösungen, auf welche Reinculturen des Bacillus aceticus überimpft wurden, verwendet. Der durch Zusatz von Salzsäure, Pepsin, Pepsin-Salzsäure u. s. w. modificirte Grad der Gährungen wurde nach der Menge der bei den geeigneten Temperaturen innerhalb verschiedener Zeiten gebildeten Säuren beurtheilt; die Milchsäure ferner mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge, die Essigsäure mit Normalkalilauge titrirt. Die Milchsäuregährung ist innerhalb der ersten 24 Stunden am stärksten, die entstandene Milchsäure wirkt gährungshemmend. Die Menge der letzteren beträgt nach einem Tage 0,16 g; nach zwei Tagen 0,23 g; nach drei Tagen 0,29 g. Die Essigsäuregährung ist abhängig von dem ursprünglichen Gehalte der Nährlösung an Essigsäure, sie producirt in zwei Tagen 0,5 g Essigsäure, in drei Tagen 1,0 bis 1,2 g. Salzsäure wirkt schon bei 0,01 bis 0,02 Proc. hemmend auf die Milchsäuregährung und hebt dieselbe auf bei 0,07 bis 0,08 Proc. Auf die Essigsäuregährung dagegen wirken 0,01 bis 0,05 Proc. Salzsäure verstärkend ein, 0,06 bis 0,07 Proc. heben sie auf. Pepsin für sich ist ohne Einfluſs auf die Milchsäuregährung. Pepsin-Salzsäure wirkt weniger antibacteriell als Salzsäure und sistirt die Gährung erst bei 0,11 bis 0,12 Proc. Säuregehalt. Auf die Essigsäuregährung wirkt Pepsinsalzsäure wie Salzsäure allein: Phosphorsäure hemmt die Milchsäurebildung bei 0,2 bis 0,25 Proc., die Essigsäurebildung bei 0,1 Proc. Die Menge und Natur der Phosphate, ob Mono- oder Diphosphat, hat für beide Gährungen auf die Wirkung der Salzsäure keinen Einfluſs. Bei Verwendung von Phosphorsäure für Phosphate als Nährsubstrat zeigt sich die Wirkung der Salzsäure nicht wesentlich verändert.

A. Fonseca [2]) veröffentlichte eine ausführliche Untersuchung

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 776. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 337.

über den *Einflufs der Temperatur auf die alkoholische Gährung*, aus welcher folgende Resultate hervorzuheben sind: Auf die *Wärmeentwickelung* bei der alkoholischen Gährung sind von Einflufs die Temperatur der äufseren Luft, die Anfangstemperatur des Mostes, die Gröfse der Gährfässer, das Verhältnifs der festen, sich absetzenden Massen zu der Masse des vergährenden Mostes, ferner die Agentien, welche die Entwickelung des Gährfermentes mehr oder weniger begünstigen, wie grofser Zuckergehalt, Dünnflüssigkeit und starker Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen im Most, sowie das Verhalten des vorhandenen Gährferments zur Menge desselben. Diese Factoren sind von Einflufs auf die längere oder kürzere Zeit, welche der Most braucht, um in Gährung zu gelangen, auf die Temperatur während der Gährung und auf die längere oder kürzere Zeit, welche er ferner braucht, um sich mit der Aufsentemperatur wieder ins Gleichgewicht zu setzen. Die Temperatur des in Gährung befindlichen Mostes erreicht um so höhere Grade, je höher die Aufsentemperatur ist, sie steht im bestimmten Verhältnifs zu dieser Temperatur, wächst aber nicht in gleichem Verhältnifs mit derselben. Je gröfser der Zuckergehalt des Mostes ist, um so höhere Temperatur erreicht die gährende Masse. Die an der Luft bei höherer Temperatur vergährenden Moste erreichen im Allgemeinen das Maximum der Temperatur schneller, zwischen dem dritten und vierten Tag erreichen dieselben stets das Maximum der Gährung und erfolgt auch in diesem Zeitraum die Umwandlung des gröfsten Theiles des noch vorhandenen Zuckers. Die Dauer der Gährung steht in directem Verhältnifs zum Zuckergehalt des Mostes; dieselbe ist um so vollständiger und regelmäfsiger, je niedriger der Zuckergehalt des Mostes ist. Bei zuckerreicherem Material hindert die erhöhte Temperatur die vollständige Vergährung des Zuckers. Die unzersetzt bleibende Zuckermenge steht im directen Verhältnifs zur Temperatur. Je höher die letztere ist, desto schneller beginnt, verläuft und endet die Gährung; die so vergohrenen *Weine* zeigen aber eine geringere Haltbarkeit. — Im Weiteren wird auf den Einflufs der Temperatur, auf die Entwickelung des Gährferments, auf die Bildung der höheren Homo-

logen des Aethylalkohols, von Glycerin, Bernsteinsäure und Essigsäure, auf das Lösungsvermögen des Mostes für fremde Substanzen, wie *Farbsubstanz*, *Tannin* etc. und schliefslich auch ihren Einflufs auf die *Weinkrankheiten* hingewiesen. Hiernach übt eine erhöhte Temperatur bei der Gährung auf die Weinbereitung und den *Weinertrag* in den wärmeren Ländern grofsen Einflufs. Im Verein mit der besonderen Zusammensetzung der Moste giebt sie den Weinen der wärmeren Länder ihre besonderen Charakteristica und ruft bei ihnen mehr oder weniger schwere Mängel und Krankheiten hervor. Geringe Acidität und grofse Dichte der Moste sowie die erhöhte Temperatur bei der Gährung sind die drei Factoren, welche sich der guten Weinbereitung in den wärmeren Ländern hemmend in den Weg stellen. Diese drei Factoren beeinflussen die Gährung derart, dafs sie dieselbe sich unregelmäfsig und unvollständig vollziehen lassen, dem Wein einen charakteristischen, unstatthaften Geschmack geben und ihn empfänglich machen, sich leicht zu verändern.

E. Biernacki[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Eigenschaft der Antiseptica, die Alkoholgährung zu beschleunigen*, und über die Abhängigkeit ihrer Kraft von der chemischen *Structur, der Fermentmenge und der Vereinigung mit einander*. Er untersuchte sowohl den Einflufs unorganischer wie organischer antiseptischer Mittel auf die Alkoholgährung. Es zeigte sich, dafs alle untersuchten Körper (Sublimat, Kaliumpermanganat, Kupfersulfat, Brom, Thymol, Benzoësäure, Salicylsäure, Chinin, Carbol, Schwefelsäure, Resorcin, Pyrogallol, Borsäure, Chloralhydrat) in gröfseren Mengen die Gährung hemmen und aufheben, in kleineren dagegen dieselbe verstärken, und zwar vermögen die stärksten Desinfectionsmittel, wie Sublimat und Thymol, die Gährung auch am meisten zu beschleunigen. Die schwächste aufhebende sowohl als auch die stärkste beschleunigende Concentration sind bei den verschiedenen Mitteln verschieden. Die Verstärkung der Alkoholgährung resp. der Gährungs- und Fäulnifsprocesse im Allgemeinen kann sogar bei starker Concen-

---

[1]) Chem. Centr. 1891b, 31; Ber. (Ausz.) 1891, 973.

tration, bei gröfseren Dosen der Antifermentativa stattfinden, wenn nur grofse Mengen von Gährungserregern vorhanden sind, und daher ein jedes Individuum von einer kleinen Dosis des Giftes beeinflufst wird. Anscheinend sind die *organischen Körper* fähig, die Gährung mehr zu verstärken als die *unorganischen.* Es giebt Andeutungen dafür, dafs, je reicher ein organischer Körper an Kohlenstoff ist, er desto kräftiger antiseptisch wirkt. Im Gegentheil ist das antiseptische Mittel um so schwächer, je mehr Hydroxyle dasselbe in seinem Molekül enthält, wobei nicht nur seine die Gährung aufhebenden, sondern auch sie verstärkenden Eigenschaften beeinflufst werden. Die Vereinigung der Mittel mit einander steigert ihre antifermentative Kraft, wobei, je mehr Körper combinirt werden, dieselbe desto mehr erhöht wird. Die Combination von organischen Körpern mit anorganischen ist kräftiger als die der ersteren unter einander.

A. Villiers [1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Umwandlung der Kartoffelstärke in Dextrin durch das Buttersäureferment*, *den Bacillus amylobacter.* Die Umwandlung der Kartoffelstärke in Dextrin mittelst dieses Fermentes geht leicht vor sich. Zu dem Ende läfst man die Kartoffelstärke (50 g) in nicht destillirtem Wasser (1 Liter) mit einer Cultur des genannten Bacillus bei 40° vergähren. Nach 24 Stunden ist die Stärke meist schon verflüssigt. Man läfst die Gährung aber sich so lange fortsetzen, bis die Flüssigkeit keine blaue Jodreaction mehr giebt, wie es nach 2 bis 4 Tagen erreicht wird. Der zu Anfang sehr bewegliche, geradlinige Stäbchen bildende Bacillus erscheint am Ende der Gährung in Form an den Enden gleichmäfsig verdickter, vollständig unbeweglicher Stäbchen. Das so erhaltene Product ist schwach sauer und zeigt schwachen Geruch nach Buttersäure, wovon es etwa 0,3 Proc. der Stärke enthält. Das Hauptproduct der Gährung sind Dextrine, welche durch Alkoholzusatz aus der Gährflüssigkeit ausgefällt werden. Getrocknet stellen sie eine vollständig weifse, leichte, zerreibliche Masse von süfslichem Geschmack vor, welche stark Wasser anzieht und sich

[1]) Compt. rend. 112, 435; Bull. soc. chim. [3] 5, 468.

unter Wärmeentwickelung damit verbindet. Die Masse besteht aus einem Gemisch verschiedener Dextrine, wie das verschiedene Rotationsvermögen der erhaltenen Reactionsproducte zeigte. Unter Einwirkung von Wasser und Säuren lassen sich diese Dextrine leicht in *Glycose* umwandeln. Die Umwandlung unter der Einwirkung von Wasser scheint in der Kälte gar nicht, bei 100° nur langsam vor sich zu gehen. Durch Schwefelsäure erfolgt dieselbe bei 100° etwa innerhalb eines Tages. Jod färbt die das höchste Rotationsvermögen zeigenden Dextrine roth; die Intensität der Färbung nimmt jedoch gleichmäſsig mit diesem Vermögen ab. Die das schwächste Rotationsvermögen zeigenden Dextrine werden von Jod nicht mehr gefärbt. Die Dextrine reduciren alkalische Kupferlösungen und ihre reducirende Kraft ist um so gröſser, je schwächer ihr Rotationsvermögen ist. — In einer weiteren Abhandlung [1]) beschreibt Derselbe *ein neben den Dextrinen bei der Umwandlung der Kartoffelstärke in Dextrin durch den Bacillus amylobacter entstehendes Kohlenhydrat,* welches sich aus dem zur Abscheidung der Dextrine verwendeten Alkohol in schönen, strahligen Krystallen absetzt. Die letzteren enthalten Wasser und Krystallalkohol, sie werden an der Luft durch Alkoholverlust und Wasseraufnahme undurchsichtig. Aus heiſsem Wasser umkrystallisirt bilden sie kleine, glänzende Krystalle, die sich an der Luft nicht mehr verändern und deren Zusammensetzung durch ein Multiplum der Formel $C_6H_{10}O_5 . 3H_2O$ ausgedrückt wird. Die wasserfreie Substanz nimmt rasch Wasser auf und zwar so lange, bis die drei Moleküle Krystallwasser wieder aufgenommen sind. Die Zusammensetzung der aus Alkohol erhaltenen Krystalle entspricht der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6 . C_2H_6O . 10H_2O$. Der Genannte schlägt für dieses neue Kohlenhydrat den Namen *Cellulosin* vor. Die Eigenschaften desselben sind folgende: Es bildet weiſse Krystalle von schwach süſslichem Geschmack und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig in Wasser; die Löslichkeit steigt mit der Temperatur. Es besitzt ferner ein sehr hohes Rotationsvermögen, stärker als dasjenige einiger unter der

---

[1]) Compt. rend. 112, 536; Bull. soc. chim. [3] 5, 470.

Einwirkung des Buttersäurefermentes sich bildender Dextrine. Es erträgt eine Temperatur von 360° ohne zu schmelzen, hierüber erhitzt, schwärzt es sich unter Aufblähen. Vergähren läfst es sich nicht, auch reducirt es alkalische Kupferlösungen nicht. Beim Kochen mit Mineralsäuren wird es zwar sehr langsam, aber vollständig in Glycose umgewandelt. Auf Phenylhydrazin wirkt es nicht ein. In der Kartoffelstärke ist es nicht von Anfang an vorhanden, sondern bildet mit der Buttersäure eins der Nebenproducte ihrer Vergährung mittelst des Buttersäurefermentes. Ein anderes hierbei entstehendes Nebenproduct findet sich nach beendeter Gährung als unlöslicher Niederschlag von wechselnder Menge, welcher aus voluminösen, weifsen, amorphen, beim Trocknen sich zusammenballenden Flocken besteht. Dieser Niederschlag besitzt die Zusammensetzung der *Cellulose* und wird beim Kochen mit Mineralsäuren langsam in Glycose umgewandelt. — Wie die Kartoffelstärke, so vergähren auch die verschiedenen anderen *Stärkearten* mit dem Buttersäureferment, ohne aber stets identische Producte zu liefern. Derart gelang es Villiers, aus einer dieser Stärkearten zwei verschiedene krystallisirte *Cellulosine* zu erhalten. — In einer weiteren Notiz [1]) wies Derselbe darauf hin, dafs die Umwandlung der Kartoffelstärke in Dextrose durch den Bacillus amylobacter von der Bildung von Maltose und Glycose nicht begleitet ist, dafs sie also von der durch Diastase hervorgerufenen Umwandlung der Stärke sehr verschieden ist, und dafs die Abwesenheit von Maltose und Glycose auf die directe Wirkung eines organisirten Fermentes hinzudeuten scheint. Die diesbezüglich unternommenen Versuche weisen in der That darauf hin, dafs das *Buttersäureferment* wenn auch keine Diastase, so doch ein lösliches Absonderungsproduct liefert, welches fähig ist, die Umwandlung der Stärke in Abwesenheit von jedem organisirten Ferment hervorzurufen. Dies Product scheint sich continuirlich in sehr kleinen Mengen zu bilden und seine Wirksamkeit im Verhältnifs, wie es gebildet wird, sehr schnell zu erschöpfen.

---

[1]) Compt. rend. 113, 144.

L. Boutroux [1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Brotgährung*. Bei der Abscheidung der im Sauerteige und im Mehle vorhandenen, für die Brotgährung wirksamen Bestandtheile gelang es Ihm, aus dem Sauerteige mindestens fünf verschiedene *Hefearten* zu isoliren, wovon zwei oder drei als alkoholische Fermente wirken. Aus dem Mehle isolirte Er drei Arten von *Bacterien*, 1. einen Bacillus α, welcher die Eigenschaft besitzt, die Diastasen, welche das gebackene Gluten lösen und die Stärke saccharificiren, abzusondern, ohne den gebildeten Zucker anzugreifen; wird erst dieser Bacillus und danach Hefe in ein Gemisch von Mehl und sterilisirtem Wasser hinein gebracht, so entsteht alkoholische Gährung. Es wurde 2. ein Bacillus β isolirt, welcher in der Wärme in dem Gemisch von Mehl und sterilisirtem Wasser für sich eine Gährung mit Gasentwickelung erzeugt. Der dritte aus der Kleie isolirte Bacillus γ bringt ebenfalls in dem Gemisch von jener und sterilisirtem Wasser eine Gährung mit Gasentwickelung hervor. Villiers schliefst aus seinen Versuchen, dafs die Hefe das wesentliche Agens bei der Brotgährung ist, und dafs, wenn eine der Mehlbacterien eine nützliche Rolle dabei spielen sollte, diese nur in der Bereitung der gährfähigen Substanz, also in der Zuckerbereitung bestände. Da weder Gluten noch Stärke die gährfähigen Substanzen bei der Brotgährung bilden, so kann dies nur der wasserlösliche Theil des Mehles sein, der, aus Zucker, Dextrin und Salzen zusammengesetzt, sowohl für die Hefen, wie auch für die Bacterien augenscheinlich leicht angreifbar ist. Hiernach scheint die Brotgährung wesentlich in einer normalen, alkoholischen Vergährung des im Mehl präexistirenden Zuckers zu bestehen, wobei die Hefe eine doppelte Rolle spielt, indem sie einmal die Gasentwickelung hervorruft, die das Brot aufgehen macht, und dann die Bacterien, Mehl- und Wasserparasiten behindert, sich zu entwickeln, den Teig zu säuern und das Gluten zu lösen. Die Conservirung des Glutens hat zur Folge, dafs jede Gasblase im Teig von einer elastischen Membran umgeben wird, welche beim Backen zäher wird und das Gas festhält.

[1]) Compt. rend. 113, 203.

G. B. de Toni[1]) berichtete über die *Gährung der Tabaksblätter.* Er zeigte, daſs der Tabak seinen Geruch und Geschmack einer Gährung verdankt, welcher er unter gewissen Bedingungen unterliegt. Bei einer solchen Gährung ist von Sachsland[2]) das Vorhandensein von Schizomyceten (Bacterien und Coccen) in groſser Anzahl, aber nur in wenig (zwei bis drei) Arten nachgewiesen. Wie man nun nach den Versuchen von Hansen[3]) über die Biergährung durch Auswahl der für das Bier günstigsten Saccharomyceten zu einer Verbesserung des Bieres gelangt, könnte man auch vielleicht durch Reincultur der Schizomyceten in geringeren Tabaksorten den Geruch und Geschmack der feineren künstlich hervorrufen, indem man mit der Reincultur der das Ferment der letzteren bildenden Schizomyceten die Gährung der geringeren Tabake künstlich hervorruft.

P. F. Frankland und W. Frew[4]) berichteten über die *Gährung von glycerinsaurem Calcium durch den Bacillus äthaceticus.* Sie fanden, daſs dieser Bacillus speciell im Stande ist, die fermentative Zersetzung von Glycose, Rohr- und Milchzucker, Mannit, Glycerin und Stärke hervorzurufen, während er auffälliger Weise das dem Mannit isomere Dulcit nicht vergährt. Ebenso vollzieht er in passenden Lösungen von glycerinsaurem Calcium eine bestimmte fermentative Zersetzung, nur ist die Vergährung weniger kräftig als wie bei Glycose-, Mannit- und Glycerinlösungen. Alte Culturen des Bacillus scheinen das Vermögen, die Calciumglyceratlösungen zu vergähren, einzubüſsen, obwohl sie in denselben noch fortwachsen. Die hierbei entstehenden Gährungsproducte sind im Wesentlichen Alkohol und Essigsäure neben kleinen und wechselnden Mengen von Ameisensäure sowie Spuren von Bernsteinsäure. Von gasförmigen Producten wurden Kohlensäure und *Wasserstoff* nachgewiesen. Die Menge des durch die Gährung gebildeten Alkohols steht zu der der gebildeten Essigsäure annähernd in dem Verhältniſs von 1 Mol. Alkohol zu 4 Mol. Essigsäure. Die durch den Bacillus

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 489. — [2]) Ber. d. bot. Ges. 9 (1891), 80. — [3]) Vgl. die Abhandlung JB. f. 1889, 2794. — [4]) Chem. Soc. J. 59, 81.

äthaceticus hervorgerufene fermentative Zersetzung des *Calciumglycerats* läfst sich demnach durch die Gleichung $5 C_3 H_6 O_4 = C_2 H_6 O + 4 C_2 H_4 O_2 + H_2 O + 5 CO_2 + 3 H_2$ ausdrücken. Die Bildung der Ameisensäure scheint auf Kosten der Essigsäure vor sich zu gehen. Aufser den erwähnten Gährungsproducten hinterbleibt nach vollendeter Gährung noch das Calciumsalz einer festen Säure, welche letztere in ihrer Menge fast genau der Hälfte der ursprünglich vorhanden gewesenen Glycerinsäure entspricht. Die Natur dieser Säure ist noch nicht völlig aufgeklärt, wahrscheinlich ist sie indefs Glycerinsäure.

P. F. Frankland, A. Stanley und W. Frew[1]) untersuchten die durch den *Pneumococcus Friedländer hervorgerufenen Gährungsprocesse.* Die Resultate Ihrer Untersuchungen sind in folgenden Sätzen zusammengefafst: Der Pneumococcus Friedländer ruft in passenden Lösungen von Dextrose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Raffinose, Dextrin und Mannitol Gährungsprocesse hervor. Dagegen vergährt er Lösungen von Dulcitol und Glycerol nicht, und besitzt somit, gleich dem Bacillus äthaceticus (siehe oben), das Vermögen, zwischen den isomeren *Mannitol* und *Dulcitol* zu unterscheiden. Die Hauptproducte bei der Vergährung von Dextrose und Mannitol sind Aethylalkohol und Essigsäure neben kleinen Mengen Ameisensäure und Spuren von Bernsteinsäure. Die gasförmigen Gährungsproducte sind Kohlensäure und Wasserstoff. Die Mengen an gebildetem Alkohol, flüchtigen Säuren (auf Essigsäure berechnet), Kohlensäure und Wasserstoff stehen annähernd zu einander in dem molekularen Verhältnifs von $9 C_2 H_6 O$, $4 C_2 H_4 O_2$, $12 CO_2$ und $8 H_2$, welche Zahlen sich am besten auf die Gleichungen $6 C_6 H_{14} O_6 + H_2 O = 9 C_2 H_6 O + 4 C_2 H_4 O_2 + 10 CO_2 + 8 H_2$ und $4 C_2 H_4 O_2 + 2 CaCO_3 = 2 CO_2 + 2 H_2 O + 2 Ca(C_2 H_3 O_2)_2$ zurückführen lassen.

A. d'Arsonval[2]) besprach die *Anwendung flüssiger Kohlensäure zur schnellen Filtration und Sterilisation organischer Flüssigkeiten.* Zur Sterilisirung von Flüssigkeiten, welche albuminoïde und colloïde Substanzen enthalten in der Kälte, leistet die flüssige

[1]) Chem. Soc. J. 59, 253. — [2]) Compt. rend. 112, 667.

Kohlensäure vorzügliche Dienste, und zwar indem sie diese in doppelter Weise bewirkt, nämlich einmal mittelst Filtration durch Porzellanplatten, und sodann durch die besondere bacterientödtende Wirkung, welche der Druck der flüssigen Kohlensäure ausübt. Betreffs der Handhabung des hierfür vom Obigen construirten *Apparates* mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Die flüssige Kohlensäure besitzt unter ihrem hohen Druck aufserordentlich starke bacterientödtende Eigenschaften und genügt dadurch allein schon zur Sterilisirung der Flüssigkeiten. Der Widerstand der Mikroben gegen ihre Wirkung ist ein sehr verschiedener. Wenn man den Druck steigert, besonders dadurch, dafs man die Temperatur bis auf 40° erhöht, bei welcher Temperatur die Albuminoïde noch nicht coaguliren, so kann diesem Druck kein Lebewesen mehr widerstehen. Wendet man Filtration und Druck an, so steht der Gehalt der filtrirten Flüssigkeiten an colloïden Substanzen in directem Verhältnifs zu dem auf die Flüssigkeit ausgeübten Druck. Auf ein Gemisch von Pepton und Eieralbumin kann man den Druck derart wirken lassen, dafs hiervon ersteres fast allein zuerst abläuft, während bei 50 bis 60 Atmosphären Druck Alles durchfiltrirt. Bei Flüssigkeiten, die ein Gemisch von Fermenten enthalten, wie die *Pankreas*flüssigkeit, erhält man durch langsame Steigerung des Druckes Filtrate von sehr verschiedener Wirkung, indem gewisse Fermente schneller filtriren, als die anderen. Diese Methode der Filtration unter dem Druck von flüssiger Kohlensäure kann hiernach für die Physiologie und die organische Chemie vielleicht eine werthvolle Analysenmethode werden.

W. Wissokowicz[1]) berichtete über den *Einflufs des Ozons auf das Wachsthum der Bacterien.* Die bisher angestellten Untersuchungen über das Ozon ergaben im Allgemeinen das Resultat, dafs dasselbe zwar jeden Fäulnifs*geruch* beseitige, aber als Desinfectionsmittel unbrauchbar sei. Derselbe erweiterte die Untersuchungen daraufhin, dafs Er auch die Wirkung auf die Nährböden prüfte. Ein Reagensglas mit schief erstarrter Gelatine

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 37.

oder Agar wurde mit einem Phosphorstückchen enthaltenden Glasröhrchen beschickt; die Nährböden wurden mit pathogenen und nichtpathogenen Mikroorganismen geimpft. Zur Bestimmung des durch den Phosphor sich entwickelnden Ozons diente das Wurster'sche Tetrapapier [1]), aus dessen verschieden intensiver Bläuung Er nach der von Wurster (l. c.) angegebenen Scala den Procentgehalt an Ozon berechnete. Da die Ozonentwickelung am stärksten zwischen 20 und 22° war, wurden die Culturen fast ausschliefslich bei dieser Temperatur gehalten. Die Tiefenwirkung des Ozons in der Gelatine erkannte Er durch Controlröhrchen, in welchen die letztere mit Phenolphtaleïn gefärbt war; dieselbe war gewöhnlich nach acht Tagen in ihrer ganzen Ausdehnung entfärbt. Das Resultat war, dafs, wenn der Ozongehalt 20 mg auf 100 cbm Luft überstieg, sich eine deutliche Verzögerung des Wachsthums der meisten Bacterien bemerkbar machte. Die Uebertragbarkeit und die Virulenz solcher unter Ozonwirkung kümmerlich gewachsenen Bacterien hatte aber in keiner Weise abgenommen. Anders verhielt es sich mit dem Nährmedium. Wurde dieses zwei bis vier Tage lang der Ozonwirkung ausgesetzt, so gediehen pathogene Bacterien nicht mehr darauf, und von nicht pathogenen wuchsen nur noch der Indicus und Prodigiosus. Dieses Verhalten änderte sich auch durch Verflüssigung der Gelatine nach Ozonisirung und Wiedererstarrenlassen nicht. Die so veränderte Gelatine röthete Lackmuspapier und ergab beim Titriren einen 0,1 Proc. Salzsäure entsprechenden Säuregehalt. Dieselbe blieb ferner auch nach ihrer Neutralisirung und Wiederimpfung steril. Wissokowicz schliefst, dafs es nach Seinen Untersuchungen keineswegs ausgeschlossen, vielmehr sehr wohl möglich sei, dafs das Einathmen einer ozonreichen Luft auf den Organismus, speciell bei Erkrankung der Athmungsorgane, günstig einwirke.

W. Spilker und A. Gottstein [2]) berichteten über die *Vernichtung der Bacterien durch Inductionselektricität.* Die Versuchsanordnung war so gewählt, dafs das zur Prüfung ange-

---

[1]) JB. f. 1888, 2588. — [2]) Chem. Centr. 1891a, 549.

wandte Gefäfs sammt den Culturen mit Draht spiralig umwunden oder in eine frei hängende Drahtspirale hineingestellt wurde, durch welche der Strom von einer Dynamomaschine oder von Accumulatoren aus hindurch ging. Später wurden auch Thonröhren von gröfserem Durchmesser gewählt, die mit dem Leitungsdraht spiralig umwickelt wurden, und in deren Inneres der zu untersuchende Gegenstand eingebracht war. Die beim Durchgang des Stromes eintretende Erwärmung der Substanzen überschritt niemals die für das Wachsthum der Bacterien zulässigen Grade; bei den von den Genannten mit pathogenen Bacterien angestellten Versuchen betrug die höchste Temperatur 36,6°. Im Thonrohre wurde die bei den erforderlichen Stromstärken nicht zu umgehende höhere Temperatur durch Einbringung von Eisstücken oder Durchfliefsenlassen von kaltem Wasser verhindert. Mit dem *Mikrococcus prodigiosus* angestellte Vorversuche zeigten, dafs es möglich sei, *Mikroorganismen* in wässerigen Aufschwemmungen durch Inductionselektricität zu vernichten. *Milch* konnte durch den Inductionsstrom zwar nicht sterilisirt werden, jedoch fand eine nachweisbare Verminderung der Keime dabei statt. Bei *Weifsbier* wurde nahezu das gleiche Resultat wie beim Wasser erzielt; in allen Fällen war die Entwickelung eine höchst spärliche und aufserdem auf Tage hinaus verzögert. Was die Stromstärke anbetrifft, welche eine Sterilisirung des *Wassers* bewirkt, so darf man nicht unter 10 bis 12 Ampère für den Querschnitt der angewandten Röhrchen (3,5 cm) herabgehen, welche für weitere Querschnitte entsprechend zu steigern ist. Die Zeitdauer der Einwirkung betrug sowohl bei den Versuchen mit dem Mikrococcus, als auch mit bacterienreichem, natürlichem Wasser behufs Erzielung von Sterilität eine Stunde, unterhalb dieser Zeit fand nur eine Verzögerung der Bacterienentwickelung statt. Pathogene Bacterien werden bei kürzerer Einwirkungsdauer des Stromes nicht in ihrer Virulenz geschwächt. Schliefslich war es auch nicht gleichgültig, ob die zu behandelnden Flüssigkeiten sich in Ruhe oder Bewegung befanden. Wurde je eine Probe Flüssigkeitsschicht ruhend und dann in Bewegung behandelt, so ergab es sich, dafs das fliefsende Wasser, gleich lange der Ein-

wirkung des Stromes ausgesetzt, wie das ruhende, viel geringere Mengen von Bacterien enthielt, als das letztere, und dafs auch die Colonien bei der ersteren Versuchsanordnung viel langsamer sich auf den Platten entwickelten. Mehrfach kam es vor, dafs die in dem Ausgangswasser vorhandenen verflüssigenden Keime in den nach der Behandlung entnommenen Proben vollständig fehlten. Ferner gelang es, pathogene Keime im verdünnten *Blute* bei elektrischer Behandlung innerhalb der Dauer von fünf Minuten bis $^1/_2$ Stunde und mit einer Stromstärke von 12,5 Ampère unschädlich zu machen. Nur ist noch die Frage unentschieden geblieben, ob es sich um Abschwächung oder Abtödtung der in das verdünnte Blut eingeimpften pathogenen Bacterien handelt. Die Obigen brachten das Verhalten des Blutes, sich leicht durch den Inductionsstrom sterilisiren zu lassen, mit seinem Eisengehalt in Zusammenhang. Es scheint, als ob das *Eisenalbuminat* hierbei eine Rolle spiele, da Wasser, welches mit dieser Substanz (1:1000) und Bacterien versetzt war, schon nach 10 Minuten langer Behandlung steril wurde. Andere Eisensalze zeigten diesen Einflufs nicht. Dieselben sind noch damit beschäftigt, die erhaltenen Resultate für die Conservirung von Nahrungsmitteln zu erproben, besonders im Hinblick auf die Befreiung des Fleisches von pathogenen Keimen. Festgestellt wurde bis jetzt, dafs *Weifsbier*, welches mit dem Inductionsstrom behandelt worden war, ein viel klareres Aussehen erhielt und 8 bis 10 Tage später kamig wurde, als ein nicht so behandeltes Controlbier. Auch *Butter* hielt sich länger, wenn sie mit dem Strome in Berührung gewesen war. Eigenthümlich verhielt sich *Milch*; hier fiel das Caseïn früher aus, als bei den bei gleicher Temperatur gehaltenen nicht elektrisirten Controlproben.

G. Linnossier[1]) veröffentlichte Untersuchungen über die *Einwirkung der schwefligen Säure auf einige niedere Pilzarten und besonders auf die Hefen.* Seine Untersuchungen beziehen sich auf eine Bierhefe, eine Hefe von frischen und eine solche von eingetrockneten Trauben, drei verschiedene, frischem Most ent-

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 721; Biederm. Centr. 1891, 416.

nommene Hefen, die Mycohefe von Duclaux, zwei Varietäten des Mycoderma vini, den Parasiten der Mundfäule und den Aspergillus niger. Die Versuche ergaben, dafs eine 200 ccm *schweflige Säure* im Liter enthaltende Lösung nach einviertelstündiger Einwirkung alle Pilze tödtete, mit Ausnahme des Mundfäuleparasiten, welcher bei dieser Zeitdauer eine Lösung von 500 ccm schwefliger Säure im Liter zu seiner Vernichtung erforderte. Bei einer Einwirkungsdauer von sechs Stunden widerstand kein Pilz einer 100 ccm schweflige Säure im Liter enthaltenden Lösung. Für eine Einwirkungsdauer von 24 Stunden genügt schon zur Vernichtung der Pilze eine Lösung von 40 ccm an Schwefligsäure im Liter, nur eine der Mycoderma vini-Varietäten erforderte hier zu ihrer Vernichtung noch eine solche, welche 100 ccm schweflige Säure im Liter enthielt. Endlich für eine Einwirkungsdauer von fünf Tagen genügt bereits eine Lösung aus 20 ccm des Gases im Liter zur Vernichtung aller Pilze, nur das schon genannte Mycoderma vini bedarf auch hier zu seiner Vernichtung einer 40 ccm schweflige Säure im Liter enthaltenden Lösung. Dies scheinen die allgemein toxischen Dosen an schwefliger Säure für niedere Pilzarten zu sein. In Grammen ausgedrückt entsprechen sie für die Einwirkungsdauer von 15 Minuten 1,35 g im Liter (1 : 750); für die Einwirkungsdauer von einer Stunde 0,27 g im Liter (1 : 3700); für eine solche von 24 Stunden 0,108 g im Liter (1 : 9000); und für die Einwirkungsdauer mehrerer Tage 0,054 g im Liter (1 : 18000). Die hier angegebenen Zahlen besitzen naturgemäfs nur eine relative Richtigkeit, da sie nur für ganz bestimmte Experimentationsbedingungen richtig sind. Um in einem Traubenmost die Entwickelung der Hefe zu verhindern, genügte eine 25 ccm schweflige Säure im Liter enthaltende Lösung. Schliefslich constatirte Derselbe noch, dafs durch die Anwesenheit geringer Mengen Mineralsäure (Schwefelsäure) die pilzevernichtende Wirkung der schwefligen Säure aufserordentlich erhöht wird, während die angewandten Mengen Schwefelsäure an sich für die Pilze weder tödtlich, noch hemmend für ihre Entwickelung waren.

S. Angiolani[1]) berichtete über das *Verhalten des Chloroforms bei der Fäulnifs.* Die Frage, ob sich Chloroform in Vergiftungsfällen in faulenden Leichen noch nachweisen lasse, ist verschieden beantwortet worden. Der Obige führt Versuche von Mirat und Aquasal (1879) an, aus welchen geschlossen werden mufs, dafs das Chloroform bald mit Beginn der Fäulnifs verschwindet, während andere, z. B. Lüdeking (1887), zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt sind. Da das Chloroform unter gewissen Umständen durch Ammoniak in Blausäure umgewandelt werden kann, mufste auch diese Möglichkeit in Betracht gezogen werden. Der Erstere wies indessen nach, dafs sich das Chloroform während der Fäulnifs nicht in Blausäure verwandelt, und dafs die Fäulnifs keinen Einflufs auf dasselbe hat, wenigstens nicht während der Zeit, die zwischen Anfang und Ende der Versuche Desselben lag, die sieben Monate umfafste. Die Menge des Chloroforms verminderte sich bei der Fäulnifs an freier Luft stärker als in der Erde, ein jedenfalls auf der Fortführung des Chloroforms durch gasförmige Fäulnifsproducte beruhendes Factum. Die Methode von Vitali[2]) ist zum Nachweise des Chloroforms sehr empfehlenswerth. Dieselbe besteht in der Blaufärbung, welche eine Wasserstoffflamme zeigt, nachdem der Wasserstoff durch die chloroformhaltige Flüssigkeit hindurch gestrichen ist, wenn man einen Kupferdraht hinein hält.

P. Cazeneuve und Rodet[3]) berichteten über die *antiseptischen Eigenschaften des Amethylcamphophenolsulfons*, indem Sie dieselben in Bezug auf den *Bacillus anthracis*, den *Mikrococcus pyogenes aureus* und den *Bacillus fluorescens liquefaciens* einer Prüfung unterzogen. Danach beginnt die antiseptische Wirkung des Amethylcamphophenolsulfons für den Bacillus anthracis sich bei Lösungen von 1 zu 100 zu zeigen, für den Bacillus fluorescens liquefaciens in Lösungen von 1 zu 70 und für den Mikrococcus pyogenes aureus in solchen von 1 zu 50. Die chromogene Wirkung des Bacillus fluorescens hört in Lösungen von 1 zu 100 auf.

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 1068. — [2]) JB. f. 1881, 1198. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 5, 649.

Hiernach besitzt das Amethylcamphophenolsulfon nur geringe antiseptische Wirkungen.

P. Marfori[1]) untersuchte die *desinficirende und antiseptische Wirkung des Guajacols.* Mit dem *Staphylococcus pyogenes aureus*, dem *Staphylococcus pyogenes citreus* und dem *Bacillus pyogenes foetidus* angestellte Versuche ergaben in Bezug auf die desinficirende Wirkung des Guajacols, dafs eine Lösung dieses Körpers von 1, 2 und 3 pro Mille bei einer Einwirkungsdauer von 1 bis 5 Minuten auf die Entwickelung dieser Mikroben keinen Einflufs ausübt, und nur bei 10 Minuten langer Einwirkung dieselbe etwas verlangsamt. Eine Guajacollösung von 2 und 3 pro Mille übt bei einer Einwirkungsdauer von 20 bis 30 Minuten schon eine merkliche desinficirende Wirkung aus, indem durch sie die Entwickelung der Mikroben verlangsamt und die Zahl der Colonien beschränkt wird. Eine Lösung sodann von 4 bis 5 pro Mille verlangsamt bei einer Einwirkungsdauer von 1 bis 5 Minuten nur wenig die Entwickelung der Mikroben; sie wirkt bei einer 10 Minuten langen Einwirkung schon stärker verlangsamend und bei einer Dauer derselben von 20 bis 30 Minuten hindert sie vollständig die Entwickelung genannter Mikroben. Auf die Karfunkelbacillen und -sporen wirkt das Phenol derart, dafs dieselben durch eine Guajacollösung von 5 pro Mille und 1 Proc. in 30 Minuten getödtet werden. Durch schwächere Guajacollösung und kürzere Einwirkungsdauer wird die Entwickelung der Karfunkelbacillen verlangsamt, und die Zahl ihrer Colonien vermindert. Die Karfunkelsporen wurden erst durch eine Guajacollösung von 2 Proc. nach 24 Stunden getödtet; aber auch die Lösungen von 1 Proc. und von 5 pro Mille verlangsamen, bei einer Einwirkungsdauer von 1 bis 2 resp. von 8 Stunden, ihre Entwickelung merklich. Bei Tuberkelbacillen wurde durch eine wässerige Lösung von Guajacol von 1 bis 2 pro Mille die Virulenz der Bacillen bedeutend vermindert. Was die *antiseptische* Wirkung des Guajacols anlangt, so wirkt dasselbe auf den Staphylococcus pyogenes aureus und den Staphylococcus pyogenes albus derart,

[1]) Ann. chim. farm. [5] 13, 3.

dafs seine Thätigkeit bei einer Auflösung von 2 zu 10 000 beginnt, eine Lösung von 5 zu 10000 die Entwickelung der Colonien merklich verlangsamt und ihre Zahl vermindert, und eine solche von 1 pro Mille die Entwickelung der Mikroben vollständig hemmt. Bei den Karfunkelsporen macht sich die antiseptische Wirkung dieses Phenols derart bemerkbar, dafs eine Guajacollösung von 5 Proc. die Entwickelung derselben merklich verlangsamt und eine Lösung von 1 Proc. sie völlig verhindert. Hiernach besitzt das Guajacol aufserordentlich gute desinficirende und antiseptische Eigenschaften und ist durch dieselben den anderen, gewöhnlich gebrauchten Körpern der aromatischen Reihe vorzuziehen. Um die Karfunkelsporen zu tödten, bedarf es einer 5 procentigen Phenollösung bei 24 stündiger Einwirkungsdauer, während hierfür schon eine 2 procentige Guajacollösung bei gleicher Einwirkungsdauer ausreicht. Auch die pyogenen Mikroben werden schon durch eine 4- bis 5 procentige Guajacollösung in 20 bis 30 Minuten getödtet, und was die Tuberkelbacillen anlangt, so sind aufserordentlich verdünnte Guajacollösungen schon im Stande, in kurzer Zeit diese Bacillen unfähig zu machen, eine allgemeine Infection herbeizuführen.

L. Sabbatoni [1]) veröffentlichte eine *pharmakologische Untersuchung des Salicylsäure-Aethyläthers*, deren Resultate dahin zusammenzufassen sind, dafs dieser Salicylsäure-Aethyläther das salicylsaure Natrium in der Praxis weder als Heilmittel bei rheumatischen Leiden, noch als einfaches Antipyreticum ersetzen kann. In grofsen Dosen verursacht er beim Menschen Appetitlosigkeit und Ohrensausen, beim Hunde Erbrechen. Dagegen kann er in stärkeren Dosen vertragen werden, wie das Natriumsalicylat. In den menschlichen Magen eingebracht, wird er absorbirt, später zersetzt und es finden sich dann im Harne dieselben Zersetzungsproducte wie bei Anwendung von Natriumsalicylat. Da der Salicylsäure-Aethyläther nur in sehr geringer Menge und langsam von Pankreassaft, von der Galle, Pepsin und Speichel gar nicht angegriffen, auch nicht durch die Lunge mit der Luft

[1]) Ann. chim. pharm. [4] 13, 281.

wieder ausgeathmet wird, so ist mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs er unabhängig von den Fermenten und Verdauungssäften durch die Lebensthätigkeit der lebenden Gewebe zersetzt wird. Der Salicylsäure-Aethyläther erniedrigt beim gesunden Menschen und Hunde die Bluttemperatur nicht, beim fiebernden Menschen dieselbe höchstens um 1°. Direct in die Blutbahn gebracht, bewirkt er Paralyse des Herzens. Seine fäulnifswidrige und antiseptische Wirkung anlangend, ergaben mit *Pyogenus aureus* und *P. albus* angestellte Versuche, dafs er in einer Lösung von 1:4000 die Entwickelung beider Bacillen verlangsamt und in einer solchen von 1:1000 völlig die Entwickelung des Pyogenus aureus hemmt, während der Pyogenus albus erst nach sechs Tagen einige punktförmige Colonien zeigte, die aber nicht weiter wuchsen. Zum Nachweise des Salicylsäure-Aethyläthers neben Salicylsäure und Natriumsalicylat wird das Gemisch derselben am besten mit Aether extrahirt, worin das Natriumsalicylat unlöslich ist. Die ätherische, Salicylsäure-Aethyläther und Salicylsäure enthaltende Lösung wird dann mit Natriumdicarbonat behandelt, wodurch die Salicylsäure in Natriumsalicylat übergeführt wird, und in der ätherischen Lösung der Salicylsäure-Aethyläther allein zurückbleibt.

A. Sheridan Lea und W. Lee Dickinson[1]) veröffentlichten *Notizen über die Wirkungsart von Rennin und Fibrinferment.* Dieselben haben den Versuch von Fick[2]) wiederholt; Sie schichteten unter auf 40° erwärmte Milch eine Lösung von Labferment, welches Sie als *Rennin* bezeichneten, bei möglichster Vermeidung einer Mischung beider Flüssigkeiten. Abweichend von Fick beobachteten Sie, dafs die oberen Schichten der Milch lange flüssig blieben. Aehnliches wurde für Blut und *Fibrinferment* constatirt. Es mufs also hier, wie bei anderen wahren Fermentwirkungen, das Ferment mit dem Gerinnungssubstrat in directe Berührung kommen.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 457. — [2]) Daselbst (Ausz.) 1890, 666.

b) Fermente.

O. Loew[1]) besprach das *Verhalten niederer Pilze gegen verschiedene anorganische Stickstoffverbindungen.* Von diesen scheinen nur diejenigen die Pilze ernähren zu können, welche in den Zellen leicht zu Ammoniak werden, und wenn von einer gewissen Art niederer Pilze wirklich freier Stickstoff assimilirt werden kann, so ist hier zunächst eine Umwandlung desselben in salpetrigsaures Ammoniak durch die Plasmathätigkeit anzunehmen. Während das Ammoniak eine große Ernährungsfähigkeit besitzt, hat sich das ihm so nahe stehende *Hydroxylamin* als ein äußerst intensives Gift erwiesen. Derselbe hat die Ansicht ausgesprochen, daſs bei der Lebensbewegung im lebendigen Eiweiſs Aldehydgruppen betheiligt sind, und es müssen daher alle diejenigen Stoffe, welche noch bei groſser Verdünnung mit Aldehyden reagiren, also auch das Hydroxylamin, gleichfalls Giftwirkung besitzen. Eine Bestätigung dieses Satzes sieht Er in der Giftwirkung des erst vor einigen Jahren entdeckten *Diamids*[2]), das sich nicht nur für Spaltpilze als ganz untaugliche Stickstoffquelle, vielmehr sogar als intensives Gift selbst bei Gegenwart von gutem Nährboden, wie Pepton, erwiesen hat. Auch Hefe, welche mit einer 0,1 procentigen Lösung des mit Soda neutralisirten, schwefelsauren Diamids zwei Tage lang in Berührung gestanden hatte, zeigte nur noch Spuren von Gährwirkung auf Glycose. Setzt man zu einer in lebhafter Gährung befindlichen Glycoselösung 0,2 Proc. neutralisirtes Diamidsulfat hinzu, so bemerkt man nach mehreren Stunden keine Abnahme der Gährthätigkeit. Es wäre nicht unmöglich, daſs das Diamid unter diesen Umständen in Ammoniak übergeführt wird. Auch das *Phenylhydrazin*, mit welchem das Diamid (oder Hydrazin) in engster Beziehung steht, besitzt bedeutende Reactionsfähigkeit Aldehyden gegenüber und dem entsprechend Giftwirkung. Die Ernährung der Pilze mit Nitraten erfolgt durch dieselben Vorgänge, wie bei den chloro-

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 34. — [2]) JB. f. 1887, 1211.

phyllführenden Gewächsen. In allen Fällen wird dem Anscheine nach durch die energischen Atomschwingungen im Protoplasma der Sauerstoff der Nitrate auf organische Verbindungen, z. B. Glycose, geworfen, wobei aufser Kohlensäure und Wasser organische Säuren (*Oxalsäure*) entstehen, während umgekehrt Wasserstoff an den Stickstoff, oder im Falle der Reduction von Sulfaten an den Schwefel tritt. Das so entstehende Ammoniak resp. der Schwefelwasserstoff wird sofort zur Eiweifsbildung verbraucht. Nach neueren Beobachtungen soll das Licht beim Processe der Eiweifsbildung förderlich sein, welches Verhalten Er indefs nach Versuchen mit Schimmelpilzen nicht bestätigen kann. Dem lebenden Protoplasma derselben steht offenbar eine solche Energie zu Gebote, dafs es der Mitwirkung des Lichtes bei der Reduction der Nitrate und Sulfate nicht bedarf. Weshalb sollte sich auch die Zelle der grünen Gewächse so ganz anders verhalten, und diese Function auf den Chlorophyllapparat beschränkt sein? Eine ausgiebigere Bildung von Amidosubstanzen in den Blättern wird wohl nicht durch den directen Einflufs des Lichtes bedingt sein, sondern durch die gröfsere Menge von Kohlenhydraten sowie durch die sehr erleichterte und deshalb intensivere Athmungsthätigkeit, wodurch ein regerer Stoffwechsel und eine erhöhte Kraft gewonnen wird. Da die *Nitrate* erst reducirt werden müssen, wenn Eiweifsbildung stattfindet, so sollte man erwarten, dafs Ammoniaknährlösungen weit günstiger wirken, als Nitratlösungen, wovon man sich freilich bei Schimmelpilzculturen leicht überzeugen kann. Doch in vielen anderen Fällen, bei höher stehenden Pflanzen sowohl, wie auch bei manchen Algen (Spirogyren) ist das Gegentheil der Fall. Spirogyren sterben in Lösungen von Ammoniaksalzen bald ab, während die Spalt- und Sprofspilze von neutral reagirenden Ammoniaksalzen nicht den geringsten Nachtheil erfahren. Nach Ansicht von Loew können auch bei Sprofs- und Spaltpilzen Nitrate unter Umständen eine günstigere Wirkung haben als Ammoniaksalz, nämlich bei wasserstoffreicheren Körpern als Nährstoffe. Die Umwandlung von Nitraten zu Ammoniak geht in zwei Phasen vor sich, indem sich zunächst Nitrit bildet. Die Frage nach der Entwickelung freien Stickstoffs bei

Fäulnifsprocessen ist in neuerer Zeit dahin entschieden worden, dafs sie nur stattfindet, wenn das faulende Gemisch salpetersaure Salze enthält. Bei Fäulnifsversuchen mit nitrathaltigen Nährlösungen hat Derselbe stets gefunden, dafs die Stickstoffentwickelung erst beginnt, nachdem eine gewisse Menge Nitrit gebildet ist. Mit dem Aufhören der Gasentwickelung war auch kein Nitrit mehr vorhanden. Die Nitritbildung ist also ein Hauptfactor dabei. Beschleunigt man die Reduction zu Ammoniak durch stärkere alkalische Reaction, so sinkt die Menge des entwickelten Stickstoffs. Saure Reaction kann die Entwickelung verzögern oder ganz verhindern, weil hierbei auch die Nitritbildung leidet. Um die Frage zu entscheiden, ob bei der Stickstoffentwickelung Ammoniak oder Amidosäuren mit der salpetrigen Säure in Reaction treten, wurden passende nitrithaltige Nährlösungen mit Spaltpilzen inficirt und einmal schwefelsaures Ammoniak, sowie zweitens Amidoëssigsäure hinzugesetzt. Indefs blieb jede Gasentwickelung aus. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs nur bestimmte Bacterienarten die Stickstoffentwickelung ausführen und nur Versuche mit Reinculturen entscheiden können. Wie einestheils gewisse Mikroben fähig sind, unter Umständen Stickstoff zu entwickeln, so sind andere im Stande, freien Stickstoff in assimilirbare Form überzuführen, wobei zunächst an die Entstehung von Ammoniumnitrit nach der Gleichung $N_2 + 2 H_2O = NO_2NH_4$ zu denken wäre. Der Obige hat wiederholt versucht, die Mikroben verschiedener Leguminosenknöllchen in stickstofffreien Nährlösungen zu züchten, aber ohne Erfolg. Auch Versuche mit Nostoc waren resultatlos.

Just. Chr. Holm[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Methoden der Reincultur, insbesondere über die Plattenculturen von Koch und die Fehlergrenze dieser Methode.* Nach einer kurzen Uebersicht über die Entwickelung der Methoden der Reincultur durch die verschiedenen Forscher wendet Derselbe sich zu der Frage über die Fehlergrenze bei den Koch'schen Plattenculturen. Indem Er Seine Versuche lediglich mit feuchten

[1]) Carlsberg Laboratoriet Meddelelser 13, 1.

Kammern anstellte, nach dem von Hansen[1]) für Reinculturen aufgestellten Princip, zählte Er als Fehler nur die Fälle, wo bei der Untersuchung der feuchten Kammern nach zwei Tagen zwei oder mehr Zellen eine einzige Colonie gebildet hatten, welche keine Spur eines Zusammenfliefsens von zwei oder mehr Flecken zeigte, sondern von einer einzigen Zelle herzustammen schien. Unter Anwendung der Koch'schen Methode auf Hefezellen ergab von 23 Versuchsreihen nur eine einzige vollständige Reinculturen, wobei aus 100 Zellen 100 Colonien gebildet waren, welche bei keiner anderen Versuchsreihe wieder auftraten. Der gröfste Fehler ergab sich da, wo aus 125 Zellen 100 Colonien gebildet waren, und als Mittel aus allen Versuchsreihen ergab sich die Bildung von 100 Colonien aus 108 Zellen. Bei Anwendung von Hefe, die zu Anfang der Gährung entnommen war, ergab sich die Bildung von 100 Colonien aus 110 Zellen, während bei Anwendung von Hefe, die am Ende der Gährung entnommen war, sich die Bildung von 100 Colonien aus 107 Zellen im Mittel ergab. Daraus läfst sich schliefsen, dafs bei Anwendung der Plattencultur der Fehler geringer ist, wenn die Zellen von dem Ende der Gährung stammen, als wenn sie bei Beginn derselben entnommen werden. Was die Frage anlangt, wie die Zahl der Zellen variirt, welche im Stande sind, sich in der mit Biermost vermischten Gelatine zu entwickeln, je nachdem die zur Reincultur dienende Hefe vom Anfang oder Ende der Gährung stammt, fand Holm, dafs in zwei Versuchsreihen, die mit am Anfang der Gährung entnommener Hefe gemacht wurden, alle Zellen Colonien entwickelten, und dafs das Mittel derjenigen, welche keine Colonien producirten, für Hefe vom Anfang der Gährung 4,5 Proc. und für Hefe vom Ende der Gährung 25,5 Proc. betrug. Schliefslich wies Derselbe noch darauf hin, dafs für Hefezellen die mit Biermost vermischte Gelatine die beste Nährgelatine sei.

E. Chr. Hansen[2]) wies in einer Experimentaluntersuchung über die *reine Hefe von Pasteur* nach, dafs man nach der

---

[1]) JB. f. 1883, 1508 f. — [2]) Carlsberg Laboratoriet Meddelelser 13, 24.

Methode von Pasteur[1]) keine Gewifsheit erlangt, wirklich eine Reincultur der Hefe zu erhalten. Der einzige sichere Weg, um eine Reincultur eines Mikroorganismus zu erhalten, ist der, eine einzige Zelle in ein sterilisirtes Nährsubstrat einzuimpfen. Ferner wies Er nach, dafs die von Pasteur[2]) empfohlene Methode, um die Hefen der Brauereien zu reinigen, keine Reinigung hervorbringt, wenn es sich um Krankheitshefen handelt, sondern im Gegentheil die Wirkung hat, dafs sich diese Krankheitshefen nur noch mehr entwickeln, mag man mit Unter- oder Oberhefe der Brauereien arbeiten. Diese Methode darf also in den letzteren zur Reinigung der Hefen keine Verwendung finden, sie könnte aber für die praktische Analyse jener Hefen von hohem Werth werden, um gewisse Krankheitshefen, die sich in den Brauereihefen finden, schneller zu erkennen.

Im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen[3]) über die Physiologie und Morphologie der alkoholischen Fermente veröffentlicht E. Chr. Hansen[4]) eine Untersuchung über die *Keimung der Sporen bei den Saccharomycesarten.* Seine neuen Versuche erstreckten sich auf den Saccharomyces cerevisiae I., den Saccharomyces Ludwigii und den Saccharomyces anomalus. Die Untersuchung des *Saccharomyces cerevisiae I.* ergab, dafs die Sporen in den ersten Phasen der Keimung sich derart aufblähen können, dafs sie Bildungen von Zwischenwänden hervorrufen durch den Druck, den sie auf einander ausüben, so lange sie noch in der Mutterzelle sich befinden. Hieraus folgt, dafs Plasma in geringerer oder gröfserer Menge zwischen den Sporen zusammengeprefst wird, oder auch, dafs die Zwischenwände der letzteren sich an einander anlegen, was bis zu einer wirklichen Zusammenheftung derselben führen kann. Die Wand der Mutterzelle, die zu Anfang ziemlich dick und elastisch ist, dehnt sich während der Keimung aus und wird mit der Zeit immer dünner. Beim Beginn der Knospung der Sporen bricht sie entzwei, oder löst sich auf. Nach der Knospung bleiben die Sporen oft noch

[1]) In der JB. f. 1877, 1197 verzeichneten Abhandlung. — [2]) Revue universelle de la brasserie. Paris 1881, 372. — [3]) JB. f. 1883, 1508; f. 1888, 2493. — [4]) Carlsberg Laboratoriet Meddeleleser 13, 44.

mit einander vereinigt, sie können sich aber auch rasch trennen. Während bei dem Saccharomyces cerevisiae I. es nur ausnahmsweise vorkommt, dafs die Zwischenwände zweier an einander gehefteter Sporen sich auflösen und ihr Inhalt sich vermischt, ist dieses Phänomen bei dem *Saccharomyces Ludwigii* sehr häufig im Verlauf der Keimung der jungen Sporen. Während bei dem Saccharomyces cerevisiae I. ferner dieser Vorgang sich nur abspielt, wenn die Sporen begonnen haben, zu knospen, aber nie zwischen Neubildungen, vollzieht sich bei dem Saccharomyces Ludwigii die Fusion im Gegentheil in allen ersten Phasen der Keimung, und es sind besonders die Neubildungen, welche in einander übergehen. Was die Keimung der Sporen anlangt, unterscheidet sich der Saccharomyces Ludwigii von den anderen untersuchten Saccharomycesarten dadurch, dafs die Hefezellen sich nicht direct aus den Sporen selbst, sondern aus einem Promycelium entwickeln. Die Sporen des *Saccharomyces anomalus* unterscheiden sich durch ihre Form von denen der anderen Saccharomycesarten. Während sie den Sporen des Endomyces decipiens vollkommen gleichen, erfolgt die Keimung bei ihnen dennoch nicht, wie bei jenen, durch eine Keimröhre, sondern wie bei den meisten Saccharomycesarten durch Knospung. Von den drei untersuchten Bacillusarten läfst sich nur der Saccharomyces cerevisiae I. in den von Rees 1870 für das genus Saccharomyces aufgestellten Rahmen einfügen. Der Saccharomyces anomalus und der Saccharomyces Ludwigii nehmen eine besondere Stellung ein, ersterer wegen der besonderen Form seiner Sporen, letzterer wegen der Art der Keimung seiner Sporen, die von der aller übrigen Arten verschieden ist. Diese letztere Art besitzt noch eine besondere Eigenthümlichkeit, nämlich in der Art, wie sich die Hefezellen von der Mutterzelle losmachen. Trotzdem sind auch diese beiden Arten vor der Hand am besten dem genus Saccharomyces einzureihen, aber als Repräsentanten besonderer Gruppen. Die Annahme, dafs die Saccharomycesarten keine unabhängigen Wesen, sondern nur Entwickelungsformen anderer, höherer Schwämme darstellen, findet durch diese Untersuchungen keine wesentliche Stütze.

H. P. Wijsmann[1]) berichtete über den *Stickstoffgehalt der Hefe.* Wenn man von der geringeren oder gröfseren Gährkraft der Hefe spricht (als deren Mafs die entwickelte Kohlensäure gilt), so entsteht zugleich die Frage nach den physiologischen Factoren, welche diese bestimmen. Da die Thätigkeit der Hefe eine Lebensäufserung ist, also mit dem Protoplasma zusammenhängt, so ist es erklärlich, dafs man die gröfsere oder kleinere Gährkraft der Hefe mit dem gröfseren oder geringeren Stickstoffgehalt derselben in Beziehung zu setzen sucht. Durch Seine Versuche ist Derselbe indefs zu der Ueberzeugung gelangt, dafs der Stickstoffgehalt einer Hefe gar keinen beständigen Werth besitzt, sondern im Gegentheil während der Gährung ziemlich regelmäfsigen Schwankungen unterliegt und am Ende derselben einen je nach Zusammensetzung der Nährflüssigkeit verschiedenen Betrag ausmachen kann. Wijsmann hat im Laboratorium der Prefshefe- und Spiritusfabrik zu Delft den Stickstoffgehalt von Hefe zu verschiedenen Zeitpunkten der Gährung bestimmt. Wenn man Malzwürze unter den für die Spiritusfabrikation günstigen Verhältnissen mit Hefe zur Gährung anstellt, so dauert es einige Zeit, etwa drei bis vier Stunden, bis die Gährung deutlich in die Erscheinung tritt. Der Grund dieser Erscheinung liegt nicht in einer grofsen Vermehrung der Hefezellen, sondern es finden während dieser Periode Aenderungen innerhalb der Hefezellen statt, welche sie zu einer raschen Theilung vorbereiten, und welche sich in einer raschen Steigerung des Stickstoffgehaltes kund thun. 10 g Hefe wurden in 1 Liter Malzwürze fein vertheilt; der ursprüngliche Stickstoffgehalt der ersteren war 7,09 Proc., der der Trockensubstanz nach Verlauf einer Stunde 9,90 Proc., nach zwei Stunden 9,60 Proc., nach drei Stunden 9,55 Proc. Bei einem zweiten Versuch betrug der Stickstoffgehalt ursprünglich 7,48 Proc., nach 25 Minuten 8,34 Proc., nach 50 Minuten 9,46 Proc., nach 2 Stunden 15 Minuten 10,8 Proc. Der Hefestickstoff erhöht sich demnach in ganz kurzer Zeit sehr stark. In gleicher Weise geht in den späteren Stadien der Gährung eine Abnahme

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 759.

des Stickstoffs vor sich. Beispielsweise ergab sich bei einem Versuch während der beiden ersten Stunden eine Steigerung des Stickstoffgehaltes bis auf 9,48 Proc., während der acht folgenden Stunden dagegen eine Abnahme, anfänglich langsam, später schneller, bis auf 6,40 Proc. Wahrscheinlich findet, ehe das Hefewachsthum seine gröfste Stärke erreicht, in den Zellen eine Anhäufung stickstoffhaltiger Nährstoffe statt, die entweder in Form von Protoplasma oder unverändert aufgespeichert werden. Falls die erste Annahme zutrifft, darf man annehmen, dafs eine gewisse Beziehung zu der Ernährungsfähigkeit des absorbirten stickstoffhaltigen Stoffes stattfindet, im zweiten Falle kämen nur dessen osmotische Eigenschaften in Betracht. Wijsmann hat in dieser Beziehung das Verhalten von Pepton, Asparagin und saurem Ammoniumphosphat untersucht. In einer Lösung von Pepton stieg der Stickstoffgehalt der Hefe nur unbedeutend, in einer solchen von Asparagin ziemlich beträchtlich. Gegen Ammoniumphosphat verhielt sie sich eigenthümlich, denn sie erreichte in diesem in kurzer Zeit das Maximum ihres Stickstoffgehaltes, ohne denselben nachher, wie dies beim Malzauszug der Fall war, wieder zu verringern. Jedenfalls wird das Ammoniumphosphat nicht unverändert absorbirt. Die Hefezellen besitzen die Eigenschaft, gewisse Stoffe im Gegensatze zu anderen zu absorbiren, und zwar insbesondere stickstoffhaltige Körper.

C. Forti [1]) besprach in einer Abhandlung über die *Anwendung von reinen Fermenten* die Nothwendigkeit, entsprechend den für das gesammte Brauwesen epochemachenden Untersuchungen von Hansen [2]) über die Reincultur der Bierhefen und ihre Anwendung bei der Bierbereitung, auch die Weinhefen einer eingehenden Untersuchung bezüglich ihrer Reincultur und Wirkung bei der Weingährung zu unterziehen. — Ferner beschrieb Derselbe in einem *Beitrage zur Kenntnifs der Weinhefen* [3]) Reinculturen, welche Er aus Weinhefen von *Nebiolo*, *Astispumante*, *Barbara* und *Conegliano* dargestellt hat. Die Hefen wurden in einer Lösung von 100 g Saccharose, 20 g Pepton, 25 g Mono-

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 234. — [2]) S. 2354. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 241.

kaliumphosphat und 8 g krystallisirtem Magnesiumsulfat in einem Liter Wasser unter Zusatz von 0,4 bis 0,5 Proc. Weinsäure gezüchtet. Die Nebiolo-Hefeart zeigt vorwiegend kugelige, an den Enden leicht elliptische Zellen, deren Durchmesser zwischen 5 und 6 mm schwankt. In obiger Nährlösung ergab die Gährung mit dieser Hefeart nach sechs Tagen 2,4 Vol.-Proc. Alkohol, in einer 1 Proc. Pepton enthaltenden Nährlösung 5,2 Vol.-Proc. Alkohol. Die ersten Anfänge von Sporen zeigten sich bei 25° nach 18 bis 20 Stunden, bei 15° nach 42 bis 45 Stunden. Die Barbara-Weinhefe ergab zwei verschiedene Hefearten. Die erstere (Nr. 1) zeigt elliptische Formen von verschiedener Gröfse, deren Durchmesser zwischen 3 und 7 mm schwankt. Meist beträgt der gröfsere Durchmesser 5,5 bis 6,5 mm, der kleinere Durchmesser 4 bis 5,5 mm. In obiger Nährlösung ergab diese Hefeart 2,3 Vol.-Proc. Alkohol unter starker Schwefelwasserstoffentwickelung. Bei 25° zeigten sich die ersten Anfänge von Sporen nach 12 bis 19 Stunden, bei 15° nach 51 bis 52 Stunden. Die zweite Barbara-Hefeart (Nr. 2) giebt bei 25° Sporen nach 17 bis 19 Stunden, bei 15° erst nach 70 Stunden. Die Zellen sind elliptisch, ihr Durchmesser schwankt zwischen 2 und 7 mm. Meist beträgt der gröfsere Durchmesser 4,5 bis 6 mm, der kleinere 4 bis 5,5 mm. In obiger Nährlösung erzeugte diese Hefe 3 Vol.-Proc. Alkohol. Die Hefe des Astispumante ergab ebenfalls zwei verschiedene Hefearten. Die erstere (Nr. 1) ergab in obiger Nährlösung 2,3 Vol.-Proc. Alkohol. Erst nach 30 Stunden zeigte sie bei 25° Anfänge von Sporen, aber nur in geringer Anzahl. Die Zellen enthalten gewöhnlich nur zwei Sporen, während sich in denjenigen der anderen untersuchten Hefen meist drei bis vier Sporen zeigten. Bei 15° erschienen bei ihr erst nach $4^1/_2$ Tagen Anfänge von Sporen. Die Zellen sind sehr grofs, sie haben einen Durchmesser von 4 bis 8 mm. Ziemlich selten finden sich kleinere runde oder elliptische Zellen. Die zweite Hefeart des Astispumante (Nr. 2) unterscheidet sich von der ersteren nur durch gröfsere Zellen von runder oder elliptischer Form. Ihr Durchmesser schwankt zwischen 4 und 9,5 mm. Die Form ist meist regelmäfsiger wie bei der ersteren Art. Diese Hefeart erzeugt

in obiger Nährlösung 3,8 Vol.-Proc. Alkohol. Bei 25° zeigen sich Sporen nach 23 Stunden, bei 15° nach drei Tagen. Auch hier ist die Sporenbildung ziemlich spärlich. Die mit dieser Hefeart vergohrenen Nährlösungen besitzen einen angenehmen, prägnanten Geruch. Aus der Hefeart von Conegliano wurde nur eine Art erhalten, welche bei 25° nach 18 Stunden, bei 15° nach 45 bis 48 Stunden Sporen in aufserordentlich grofser Anzahl zeigte. In obiger Nährlösung erzeugte sie etwas mehr als 2 Vol.-Proc. Alkohol nach sechstägiger Gährung. Die Form der Zellen ist vorwiegend regelmäfsig elliptisch. In geringer Anzahl finden sich langgezogene, elliptische Formen. Der Durchmesser der Zellen schwankt zwischen 4 und 5 mm. Mit den Reinculturen der Hefen von Nebiolo, Barbara Nr. 1 und Asti Nr. 1 vorgenommene Vergährungen von Traubenmost ergaben, dafs die drei Hefearten unter den gleichen Gährbedingungen in dem gleichen Moste sehr verschiedene Producte erzeugten, welche sich durch ihren verschiedenen Geruch und Geschmack deutlich unterscheiden liefsen.

G. Cugini und L. Macchiati[1]) berichteten über *Bacterien der Weintrauben.* Sie beobachteten eine Krankheit der reifen Weintrauben, welche derart verläuft, dafs der Kamm der Trauben und ihre Verzweigungen anfangs an der Spitze eine braune Farbe annehmen, ein verwelktes Aussehen bekommen und dann sehr rasch vollständig vertrocknen. Als Ursache dieser Krankheit erkannten Sie einen beweglichen Bacillus von aufserordentlicher Kleinheit und entweder gerader oder leicht gekrümmter Form mit manchmal abgerundeten Enden. Die Länge dieses Bacillus beträgt drei bis vier Tausendstel eines Millimeters, die Breite ein oder eineinviertel Tausendstel eines Millimeters. Der Bacillus läfst sich mit den gewöhnlichen Anilinfarben leicht färben. Auf Gelatine wächst er bei gewöhnlicher Temperatur mit äufserster Schnelligkeit. Die Colonien ähneln in ihrer Form unregelmäfsigen Flecken von honiggelber Farbe mit nicht scharf bestimmten Umrissen. Der Bacillus verflüssigt die Gelatine und setzt sich in

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 579.

ihr in Form eines flockigkäsigen Niederschlages zu Boden. Auf Kartoffeln zeigen sich die Colonien in krummer und manchmal erhabener Form von derselben honiggelben Farbe, wie die Gelatineculturen, wenn die Impfung direct mit erkrankten Trauben geschehen ist, oder von graulicher resp. leicht blafsgelber Farbe, wenn die Impfung mit Gelatinecultur geschehen ist. Die Bacillen, besonders die in Gelatineculturen gewachsenen, zeigen sich meist zu zweien oder dreien, oder auch zu langen Fäden vereint. Die Bildung von Sporen konnte bei diesen Bacillen nicht beobachtet werden.

H. E. Roscoe und J. Lunt[1]) veröffentlichten *Beiträge zur chemisch-bacteriologischen Untersuchung von Ablaufwässern.* Sie isolirten aus den letzteren eine Anzahl von Organismen, welche als Typen für das gewöhnliche Vorkommen in denselben angesehen werden können. In chemischer Hinsicht wurde untersucht, welche dieser Organismen zur Fäulnifs der Ablaufwässer und welche zu ihrer Reinigung, d. h. zur allmählichen Zerstörung der faulenden Materien, ohne gleichzeitige Bildung schlecht riechender Producte, beitragen. Ferner wurden diese Bacterien im Zustande von Reinculturen auf ihr Absorptionsvermögen für freien Sauerstoff untersucht, wobei sich ergab, dafs dieselben darin grofse Unterschiede zeigten, indem einige den Sauerstoff nur äufserst schwach absorbirten, wogegen andere fast jede Spur von Sauerstoff aus einer Atmosphäre absorbirten, die zehnmal so grofs war, als die Culturflüssigkeit. Letztere Organismen verarbeiteten ebenso schnell auch in Wasser gelösten Sauerstoff. Bei der Untersuchung über das Wachsthumsvermögen derselben in einem von jeder Spur freien Sauerstoffs (sowohl gasförmigen wie gelösten) befreiten, flüssigen Medium ergab es sich, dafs die bei der Fäulnifs auftretenden anaëroben Organismen wohl im Stande sind, bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff zu wachsen, dafs sie es aber auch vermögen, wenn das Gas vorhanden ist, dasselbe schnell zu absorbiren und so die für ihr anaërobes Wachsthum nöthigen Bedingungen zu schaffen. Es zeigte sich ferner,

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 49, 455.

dafs gewisse Organismen, welche im Stande sind, in einer sauerstoffleeren Atmosphäre, also anaërobisch zu wachsen, dennoch ohne die Gegenwart dieses Elementes nicht im Stande sind, Gelatine zu verflüssigen, während bei ihrem Wachsthum an der Luft die Verflüssigung sehr rasch vor sich geht. Sowohl bei den aëroben wie bei den anaëroben Organismen ergab sich durch wiederholte Subculturen derselben in Nährgelatine eine merkliche Verminderung ihres Verflüssigungsvermögens.

Finkelnburg[1]) berichtete über einen *Befund von Typhusbacillen in Brunnenwasser* und knüpfte Bemerkungen daran über *die Sedimentirmethode der Untersuchung auf pathogene Bacterien in Flüssigkeiten.* Derselbe konnte in einem Brunnenwasser, auf dessen Genufs die Entstehung von Typhus zurückgeführt wurde, den Eberth'schen Bacillus nachweisen. Es gelang dies mittelst Seines zu mikroskopischen Wasseruntersuchungen construirten Sedimenti*rapparates*; die in letzterem aus dem Wasser sich absetzenden Partikelchen wurden auf Gelatine ausgebreitet. Es erschienen hierbei die für den Typhusbacillus charakteristischen Rasencolonien, deren weitere Verimpfung, Färbung und mikroskopische Beobachtung dann alle Eigenschaften dieser Bacterienart als unzweifelhaft vorhanden erwiesen. Der Obige empfiehlt daher die Niederschlagsuntersuchungen auch bei anderen Wässern.

R. Warington[2]) hat Seine Untersuchungen[3]) über *Nitrification* fortgesetzt. Die Resultate derselben fafst Er in Folgendem zusammen: Die Nitrification, welche in gelüftetem Boden oder in mit Boden geimpften, kalten Ammoniaklösungen vor sich geht, hat den Charakter der Salpetersäurebildung. Ist die ammoniakalische Lösung stark oder die Temperatur erhöht, so bildet sich eine grofse Menge salpetriger Säure, welche schliefslich in Salpetersäure umgewandelt wird. Erdboden verwandelt Nitrite leicht in Nitrate; Weideboden bildet leichter Nitrite als Ackerboden. Ein von Warington untersuchter, vier Fufs unter der Erdoberfläche liegender Thonboden vermochte Nitrate zu bilden. Aus einer grofsen Anzahl von Ammoniakculturen wurden nur

[1]) Chem. Centr. 1891a, 884. — [2]) Chem. Soc. J. 59, 484. — [3]) JB. f. 1888, 2484; f. 1889, 2238.

Nitrite erhalten. Solche Salpetrigsäureculturen bringen für sich in Ammoniak-, Asparagin-, Urin- und Milchlösungen Nitrite hervor und wird ihre Wirkung nicht durch Cultivirung in niedrigen, mit starker Lüftung versehenen Flüssigkeiten oder durch eine Temperatur von 30° verändert. Der Beweis, dafs durch dieses Salpetrigsäureagens keine Spur von Salpetersäure gebildet wird, ist schwierig. Da dieses Agens keine Nitrite zu oxydiren vermag, so müssen die vorhandenen geringen Spuren von Nitrat als Nebenproduct angesehen werden. Um das reine Salpetrigsäureagens zu erhalten, erwiesen sich successive Züchtungen in alkalischer (Ammoniumcarbonat-) Lösung als der sicherste Weg. Die Bildung der Nitrite durch dasselbe ist kein Reductionsprocefs, sie findet leicht in anorganischen, ammoniakalischen Lösungen statt. Der Organismus der Salpetrigsäurebildung wurde durch Züchtung in Fleischbrüheculturen isolirt. Er wächst nicht auf Gelatine oder Agar-Agar, sondern nur in Fleischbrühe, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verändern oder andere sichtbare Veränderungen in ihr hervorzurufen. Dieser Organismus vermag nur Ammoniak zu Salpetrigsäure zu oxydiren; die mit demselben geimpften Nitritlösungen werden nicht zu Nitraten oxydirt. Auch vermag der in calciumnitrathaltiger Fleischbrühe gezüchtete Organismus der Salpetrigsäurebildung nicht Nitrate zu Nitriten zu reduciren. Der reine Organismus der Salpetrigsäurebildung ist im Stande, in Asparagin-, Milch-, Urin-, Harnstofflösungen salpetrige Säure zu erzeugen. *Harnstoff* wird von demselben am schwersten angegriffen, auch macht die Nitrification von *Milch* und *Asparagin* durch ihn nur langsame Fortschritte. Alle Culturen desselben sind frei von Trübung. Dieser neue Salpetrigsäurebacillus erscheint in Form von fast kreisrunden Körperchen oder auch von ovalen Coccen; derselbe oxydirt Ammoniak zu salpetriger Säure in einer anscheinend unbegrenzten Anzahl von successiven Generationen in von organischer Substanz befreiten Lösungen; nur Phosphate sind zu seiner Entwickelung wesentlich. Zusatz von Kohlensäure, Mononatriumcarbonat. Calciumacetat fördert die Nitrification in Reinculturen des Salpetrigsäureorganismus in ammoniakalischen Lösungen. Zusatz

von Dinatriumcarbonat hindert die Nitrification. — Eine grofse Anzahl von Versuchen wies auf die Existenz eines Organismus hin, welcher energisch Nitrite in Nitrate umzuwandeln vermochte, aber nicht im Stande war, Ammoniak zu oxydiren. Die Versuche ergaben, dafs dieser *Organismus der Salpetersäurebildung* sich in anorganischen Lösungen entwickelt und besonders bei Gegenwart von Supercarbonaten Nitrite energisch in Nitrate umwandelt. Mononatriumcarbonat erhöht, Dinatriumcarbonat hindert seine Wirkung. In ammoniakalischen Lösungen vermag der Nitrirungsorganismus weder Nitrite noch Nitrate zu erzeugen, selbst nicht in Gegenwart von Kohlensäure, Mononatriumcarbonat oder Calciumcarbonat. Die Anwesenheit von Ammoniak ist anscheinend ein Hindernifs für die Wirkung dieses neuen Organismus auf Nitrite, selbst bei Gegenwart von Mononatriumcarbonat. Die Abneigung ferner dieses Bacillus gegen Ammoniak erklärt den Verlauf der Nitrification, wenn verhältnifsmäfsig starke Ammoniaksalzlösungen mit einer kleinen Menge Boden geimpft werden; es wird dann mehr salpetrige Säure gebildet und die Bildung von Salpetersäure findet erst statt, wenn die Menge des Ammoniaks sich stark vermindert hat. Der Versuch, den Nitrirungsorganismus zu isoliren, führte nicht sicher zum Ziel. In einigen Culturen fand sich nur ein kurzer, auf Gelatine wachsender Bacillus vor. Anscheinend besitzen der Organismus der Salpetrigsäurebildung und der Nitrirungsorganismus ähnliches Aussehen. — Die durch den Erdboden bewirkte *Nitrification* wird hiernach mittelst zweier Organismen bewirkt, von denen der eine das Ammoniak zu Nitriten oxydirt, während der andere die Nitrite zu Nitraten oxydirt. Der erstere Organismus ist von dem zweiten durch successive Züchtungen in Ammoniumcarbonatlösungen leicht zu trennen. Der zweite ist von dem ersteren wahrscheinlich durch successive Züchtungen in Mononatriumcarbonat enthaltenden Kaliumnitratlösungen zu trennen. In dem Boden ist der Nitrirungsorganismus ebenso activ, wie der Organismus der Salpetrigsäurebildung, indem jener ausschliefslich sehr schwache Ammoniaklösungen enthält und Supercarbonate stets vorhanden sind.

T. Leone und O. Magnanini [1]) berichteten über Versuche betreffs der *Nitrification von organischem Stickstoff durch Fermente.* Sie verwendeten zu denselben Flüssigkeiten, welche keinen anderen Stickstoff enthielten, als den der zu den Versuchen verwendeten organischen Substanz, der Nährgelatine, und Sie bestimmten den Stickstoffgehalt dieser letzteren beim Beginn der Versuche, sowie denjenigen der gebildeten Salpetersäure am Ende derselben. Sie fanden, dafs nur etwa $^4/_5$ des anfänglich vorhandenen Stickstoffs sich schliefslich in Gestalt von Salpetersäure vorfand. Die Frage, ob der übrige Theil des anfänglich vorhandenen Stickstoffs während der Gährung als solcher frei geworden oder als organischer, nicht weiter umwandlungsfähiger Stickstoff noch vorhanden war, konnte bis jetzt nicht entschieden werden.

S. Winogradsky [2]) hat Seine Untersuchungen [3]) über *Nitrificationsorganismen* fortgesetzt. Nachdem Er in Seinen früheren Untersuchungen den Beweis von der Existenz dieser Organismen geführt und darauf aufmerksam gemacht hatte, dafs diese Wesen im Stande sind, die Kohlensäure der Carbonate zu assimiliren, suchte Er jetzt quantitativ die Mengen der durch sie gebildeten salpetrigen Säure und Salpetersäure, sowie des assimilirten Kohlenstoffs und das Verhältnifs derselben unter einander zu bestimmen. Als Culturflüssigkeit wurde eine Auflösung von 1 g Kaliumphosphat und 0,5 g Magnesiumsulfat in 1000 ccm Wasser des Züricher Sees benutzt; die Flüssigkeit enthielt 0,5 bis 1,0 g basisches Magnesiumcarbonat, und in dem Mafse, wie dieses sich auflöste, wurden jeden resp. am zweiten Tage einige Cubikcentimeter einer 2 procentigen Ammoniumsulfatlösung hinzugesetzt. Der Gehalt aller Substanzen an organischem Kohlenstoff wurde bestimmt. Die Versuche ergaben, dafs der gröfste Theil des Stickstoffs in salpetrige Säure umgewandelt wird, nur bei einem Versuche war die Menge der Salpetersäure etwas gröfser. Weiter fand sich, dafs bei allen Versuchen das Verhältnifs zwischen oxydirtem Stickstoff und assimilirtem Kohlenstoff ein ziemlich constantes war,

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 7a, 425; Gazz. chim. ital. 21b, 206. — [2]) Chem. Centr. 1891a, 327. — [3]) JB. f. 1890, 2333 ff.

nämlich 1:36,6 (33,3; 35,2; 36,4), das offenbar auf einen tieferen physiologischen Zusammenhang hindeutet. Die vorwiegende Bildung von Nitriten bei der Nitrification und das Zurücktreten der Nitrate ist schon mehrfach beobachtet, sowie dadurch erklärt worden, dafs die Nitrite sich unter gewissen Umständen bilden, durch welche die Arbeit des Fermentes gehemmt wird: Mangel an Luft, zu niedrige Temperatur, zu alkalisches Mittel. Hiervon konnte bei den Versuchen Desselben nur der erste Umstand in Frage kommen, und es wurde daher verschiedentlich durch Anwendung gröfserer Gefäfse für eine gröfsere Oberfläche der Culturen gesorgt. In der That war der günstige Einflufs dieser Mafsregel auf die Oxydation des *Ammoniaks* nicht zu verkennen, aber es zeigte sich dennoch, dafs die Ursachen der vollständigen oder unvollständigen Oxydation desselben wenigstens nicht unmittelbar von den Versuchsbedingungen abhängen.

Derselbe[1]) berichtete sodann über die *Bildung und Oxydation der Nitrite während der Nitrification.* Seine mit einer grofsen Anzahl von Erdsorten aus allen Welttheilen angestellten Versuche ergaben folgende Resultate: Die Nitrification beginnt stets mit der Bildung von salpetriger Säure, deren Menge rasch zunimmt; aber wenn das Ammoniak verschwunden ist, wird auch stets eine ziemlich lebhafte Oxydation des gebildeten Nitrits beobachtet, welche darin ihr Ende erreicht, dafs alles Salz in Nitrat umgewandelt wird. Wird mit diesen Anfangsculturen eine Reihe neuer Culturen gemacht, so zeigen die Tochterculturen unter sich nicht mehr den Parallelismus der Mutterculturen; aber wie verschieden stark auch die Bildung der Nitrate sein mag, stets geht ihr die Bildung von Nitrit voraus. Diejenige der Nitrite geht also schneller vor sich, als ihre Oxydation. Eine Abschwächung der oxydirenden Wirkung auf dieselben wurde erst in der sechsten bis achten Generation beobachtet. Das mikrobiologische Studium dieser Culturen zeigte, dafs alle, aber besonders die, bei denen Nitratbildung stattgefunden hatte, aufser der einen, prädominirenden, leicht kenntlichen, der Nitro-

[1]) Compt. rend. 113, 89.

monade sehr ähnlichen Form, mehrere verschiedene Formen von Mikroben enthielten. Mehrere dieser der Nitromonade ähnlichen Formen wurden isolirt und ihr Vermögen, Ammoniak zu oxydiren, nachgewiesen. Bei ihrer Reinigung wurde ihr Vermögen, die Nitrite zu oxydiren, sehr schnell vernichtet. Nach sämmtlichen Beobachtungen ist die Ursache für die Bildung der Nitrate nur in der Wirkung von Organismen zu suchen. Ansgehend von einer mit einer Erde von Quito angestellten Cultur gelang es dem Obigen endlich auch, ein kleines Stäbchen von unregelmäfsiger, eckiger Form zu isoliren, welches mit dem Nitrirungsferment dieser Erde keine Aehnlichkeit hatte, dagegen in hohem Grade das Vermögen besafs, Nitrite in Nitrate umzuwandeln. Später wurden auch mit analoger Function begabte Organismen in einer Erde von Java und einer solchen von Zürich gefunden. Jede Erde enthält wahrscheinlich eine zu dieser Gruppe gehörende Art, wie es auch für diejenige der Nitrirungsfermente der Fall ist. Eine der seltsamsten Eigenthümlichkeiten des isolirten, exotischen Nitrirungsfermentes ist sein Unvermögen, Ammoniak zu oxydiren.

M. Nencki[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *isomeren Milchsäuren als Erkennungsmittel einzelner Spaltpilzarten*. In Gemeinschaft mit N. Sieber hatte Nencki[2]) gefunden, dafs der Mikrococcus acidi paralactici, aus den Geschwülsten von mit Rauschbrand inficirten Meerschweinchen gezüchtet, Glycose unter Bildung von Rechtsmilchsäure zersetzt. Seitdem sind wiederholt Spaltpilze angetroffen worden, die optischactive Milchsäure bilden. Da die meisten facultativen und obligaten Anaëroben, welche Kohlenhydrate vergähren, daraus in wechselnden Mengen Milchsäure produciren, so erwächst bei bacteriologisch-chemischen Untersuchungen die Nothwendigkeit, nicht allein zu constatiren, dafs eine Spaltpilzspecies *Glycose* in Milchsäure umwandelt, sondern auch anzugeben, ob die Säure optisch-inactive, oder Rechts- resp. Linksmilchsäure ist, da man auf diese Weise sofort die Bacterien differenziren kann. Um die

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 884. — [2]) JB. f. 1889, 2200 ff.

Zersetzungsproducte durch die letzteren zu ermitteln, löst man in 1 Liter Rinderbouillon oder einer 1procentigen Lösung von Pepton Chapoteau 50 bis 80 g des zu untersuchenden *Kohlenhydrates*, *Glycerins* oder mehratomigen *Alkohols*, fügt auf je 1 Liter der Lösung 20 bis 30 g schwach geglühten kohlensauren Kalk hinzu und sterilisirt 20 Minuten im Autoclaven bei 115°. Diese Nährflüssigkeit wird geimpft und bei Bruttemperatur beiseite gestellt. Sollen die Versuche anaërobisch ausgeführt werden, so wird die Luft vorher durch Stickstoff oder Kohlensäure ausgetrieben. Nach zwei bis vier Wochen prüft man die Cultur auf Reinheit mikroskopisch, titrirt den Gehalt des unzersetzten Zuckers in einer Probe, gieſst die Flüssigkeit vom Bodensatze ab und fällt mit Oxalsäurelösung. Dieser letztere enthält manchmal neben kohlensaurem auch noch bernsteinsauren Kalk; dieser wird in wenig Salzsäure gelöst und die Bernsteinsäure mit Alkoholäther (2 Thle. Aether auf 1 Thl. Alkohol) ausgeschüttelt. Die mit Oxalsäure versetzte, filtrirte Flüssigkeit wird destillirt, wobei sowohl flüchtige Fettsäuren, wie Alkohole entweichen. Das Destillat versetzt man mit Soda und destillirt wieder. Die auf diese Weise im Destillate befindlichen Alkohole und im Rückstande verbleibenden Fettsäuren werden in folgender Weise getrennt: Die Säuren zieht man mit Aether aus, der ätherische Rückstand wird mit Thierkohle entfärbt und polaristrobometrisch untersucht, dann mit Zinkoxydhydrat gekocht, wobei Zinkoxalat ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrate kann das weniger lösliche bernsteinsaure Zink von dem viel leichter löslichen milchsauren Salz dadurch getrennt werden, daſs das erstere auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, und der Rückstand aus wenig heiſsem Wasser umkrystallisirt wird, wobei das bernsteinsaure Zink ungelöst hinterbleibt. War der saure Aetherextract optisch activ, so ist auch ein Zinklactat mit 12,9 Proc. Krystallwasser zu erwarten. Die völlige Gewiſsheit über die Natur der Milchsäure giebt die polaristrobometrische Untersuchung des Zinksalzes. Da die Drehung der gesättigten Lösung des Salzes nur eine schwache ist, so muſs die letztere möglichst farblos sein. Manche Spaltpilze, z. B. Mikrococcus acidi paralactici, verlieren,

längere Zeit auf festem Nährboden cultivirt, allmählich ihre Gährtüchtigkeit, d. h. zersetzen ceteris paribus viel geringere Zuckermengen.

R. Kerry und S. Fränkel[1]) haben Ihre[2]) Untersuchung über die *Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlenhydrate und Milchsäure* fortgesetzt, mit der Absicht, die Frage über den Ursprung der bei der *Traubenzucker*-gährung durch den Bacillus des malignen Oedems gefundenen Aethylalkohols zur Entscheidung zu bringen. Bei der Vergährung von inactiver Milchsäure durch den Bacillus des malignen Oedems fanden Sie nach einem frühzeitig (nach 8 bis 10 Tagen) abgebrochenen Versuche als Producte der Gährung: Propylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure. Aethylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden, doch läfst sich wohl annehmen, dafs im weiteren Verlaufe der Gährung aus dem Propylalkohol Aethylalkohol gebildet werde. Bei der Vergährung der Kohlenhydrate: Milchzucker, Rohrzucker, Stärke durch den in Rede stehenden Bacillus wurden stets qualitativ gleichartige Gährungsproducte, nämlich Buttersäure, Ameisensäure, Milchsäure und Aethylalkohol erhalten. Die Milchsäure entstand stets als inactive Form, und zugesetzte Fleischmilchsäure wurde überhaupt nicht angegriffen. Das constante Vorkommen des Aethylalkohols als Product der durch den genannten Bacillus hervorgerufenen anaëroben Gährung ist besonders bemerkenswerth. Nach dem oben erwähnten Gährungsversuche mit Milchsäure erscheint es höchst wahrscheinlich, dafs bei den von Kerry und Fränkel untersuchten Kohlenhydraten die entstehende Milchsäure die weitere Quelle der flüchtigen Gährungsproducte ist. Mit Tannen-*cellulose* angestellte Vorversuche führten wirklich zur Vergährung derselben mittelst des Bacillus des malignen Oedems, wobei die Bildung von Alkoholen, flüchtigen und fixen Säuren constatirt wurde. Dagegen gelang es *nicht*, die Gährung mit *reiner* Cellulose unter Zusatz entsprechender Nährsalze hervorzurufen.

---

[1]) Monatsh. Chem. 12, 350; Wien. Akad. Ber. 100 (II b), 304. — [2]) JB. f. 1890, 2296 f.

A. Wassermann und B. Proskauer[1]) veröffentlichten eine *Untersuchung über Diphtheriebacillen*, worin Sie die Untersuchung von Brieger und Fränkel[2]) über das *Diphtherietoxalbumin* einer Nachprüfung unterzogen und die Darstellung dieser giftigen Verbindung modificirt haben. Eine gröfsere Menge keimfreien Filtrates einer Diphtheriecultur wurde im Vacuum zwischen 27 und 30° auf ein Zehntel ihres Volumens eingedampft, der Rückstand dreimal 24 Stunden gegen destillirtes Wasser dialysirt, um sofort Peptone und Globuline abzutrennen, und dann die im Dialysator verbliebene Flüssigkeit klar filtrirt. Dieses Filtrat wurde mit dem 10fachen Volumen 60- bis 70procentigen Alkohols, welcher vorher mit einigen Tropfen Essigsäure schwach angesäuert worden war, versetzt; der hierbei gebildete Niederschlag sodann nach 24stündigem Absitzenlassen filtrirt und das Filtrat in vollkommen absoluten Alkohol einträufeln lassen, wodurch von Neuem ein Niederschlag entstand. Beide Niederschläge wurden in wenig Wasser gelöst und getrennt in folgender Weise weiter behandelt: Die Lösungen wurden mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt, der Niederschlag (welcher Albumosen enthielt) abfiltrirt, gelöst und der Dialyse im Wasserstrome unterworfen, bis das Dialysat weder Schwefelsäure noch Ammoniak enthielt, worauf die so gereinigte Lösung wieder in Alkohol eingetragen wurde. Dieses Verfahren des Lösens und Fällens mit Alkohol wurde so oft wiederholt, bis die Lösung völlig wasserklar blieb; der Niederschlag ferner, sobald letzteres eingetreten war, im Vacuum bei 37° getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge zeigten eiweifsähnliche Beschaffenheit. Der durch verdünnten Alkohol ausfällbare Körper besafs giftige Eigenschaften, während der durch absoluten Alkohol gefällte, gelb bis braun gefärbte, amorphe Körper ungiftig war. Es gelang auch, aus den Organen und dem Blute der an Diphtherieculturen gestorbenen Thiere einen dem giftigen Körper ähnlichen nur in sehr geringer Menge zu isoliren. Die Giftwirkung der isolirten Körper war aber keine constante, wahrscheinlich liegt

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 1078. — [2]) JB. f. 1890, 2342 ff.

dies in der überaus grofsen Zersetzlichkeit des Toxalbumins, welche selbst bei der schonendsten Behandlung nicht zu vermeiden ist. So büfsten die Lösungen schon beim Einengen im Vacuumapparat an Giftigkeit ein, wobei die vorher schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit schwach sauer wurde. Obwohl die isolirten Substanzen alle für Eiweifskörper charakteristischen Reactionen gaben, kann man doch nicht mit Sicherheit behaupten, dafs das von den Diphtheriebacillen producirte Gift ein Eiweifskörper im chemischen Sinne ist. Denn die bisher dargestellten sogenannten Toxalbumine können noch nicht als chemisch reine Körper angesehen werden. Dieselben verhalten sich nach Art der Albumosen, d. h. sie sind durch Ammoniumsulfat fällbar, sind ferner fällbar durch gelbes Blutlaugensalz und Essigsäure, dialysiren schwer, gleichen dagegen in anderer Beziehung wieder den Peptonen. Nun sind in der Nährbouillon stets derartige Albumosen enthalten, dafs sie bei dem oben beschriebenen Verfahren mitgefällt werden. Da nun das Diphtheriegift die Eigenschaft besitzt, durch einzelne in seinen Lösungen erzeugte Niederschläge mit niedergerissen zu werden, so ist es immerhin nicht unmöglich, dafs in den bisher dargestellten Toxalbuminen die Eiweifsreactionen von den in der Nährbouillon enthaltenen Albuminosen, die Giftigkeit aber von dem mit niedergeschlagenen und nicht chemisch gebundenen, mechanisch beigemengten Gifte herrührt. Dieses Verhalten würde auch die Inconstanz der als Toxalbumine bezeichneten Stoffe erklären, welche neben der leichten Zersetzlichkeit derselben jene bewirkt.

Th. Weyl[1]) veröffentlichte *Beiträge zur Chemie und Toxikologie des Tuberkelbacillus.* Er hat die Hüllen von Tuberkelbacillen untersucht, welche aus einigen durch Abkratzen von ihrem Nährboden befreiten Culturen und Behandlung mit verdünnter Natronlauge gewonnen waren. Es entstand eine gelblich trübe Mischung, welche beim langsamen Erkalten zu einer trüben Gallerte, die aus zwei Schichten bestand, erstarrte. Die obere Schicht sah festgewordenem Agar ähnlich, während sich am

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 672.

Boden des Gefäfses weifse Fetzen angesammelt hatten. Durch Ausschmelzen und Filtriren konnte man die Gallerte von der weifsen Schicht trennen. Letztere hatte die färbende Kraft der Tuberkelbacillen beibehalten; sie liefs sich, mit Ziehl'scher Lösung gefärbt, durch 3procentige Schwefelsäure nicht mehr entfärben. Weyl betrachtet die weifse Substanz, welche kohlenstoff-, wasserstoff-, schwefel- wie stickstoffhaltig ist und nicht reducirend wirkte, als die eigentliche Hülle der Bacillen, während Er die Gallerte als das Protoplasma derselben ansieht. Die letztere löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren — Essigsäure — flockig gefällt. Wiederholt man die Behandlung, so erhält man eine rein weifse Masse mit 51,6 Proc. Kohlenstoff, 7,3 Proc. Wasserstoff, 4,4 Proc. Stickstoff, die schwefelhaltig war. Gegen Säuren verhielt sie sich resistent, so dafs diese keine reducirende Substanz abspalten. Der Körper scheint den Mucinen nahe zu stehen; er bewirkt, subcutan injicirt, bei Mäusen bereits in einer Dosis von 0,145 bis 0,195 mg locale Nekrosis. Weyl glaubt, dafs das Präparat ein „*Toxomucin*" sei, welches sich in den Tuberkelbacillen nicht präformirt vorzufinden braucht.

E. A. von Schweinitz[1]) veröffentlichte eine Notiz über *einige chemische Producte des Wachsthums von Bacterien und ihre physiologische Wirkung.* Er züchtete die Keime der Schweinecholera und Schweinepest in künstlichen Nährmedien, und es gelang Ihm, auf diese Weise aus denselben je eine Albumose und ein Ptomaïn zu isoliren. Zur Unterscheidung wurden die aus den Schweinecholeraculturen erhaltenen Producte „*Sucholotoxin*" und „*Sucholoalbumin*", die aus den Schweinepestculturen erhaltenen Producte „*Suplagotoxin*" und „*Suplagoalbumin*" benannt. Die *Albumosen* sind weifse, pulverige, in Wasser schwer lösliche Substanzen, welche durch absoluten Alkohol aus ihren wässerigen Lösungen ausgefällt werden. Durch Eindunsten der letzteren im Vacuum über Schwefelsäure erhält man die Substanzen auch in Tafeln krystallisirt. Die *Ptomaïne* werden am besten in Form ihrer Platindoppelsalze gewonnen, da die chlorwasserstoffsauren

[1]) Chem. News 63, 302.

Salze nur schwer krystallisiren. Diese Platindoppelsalze sind hellgelb gefärbt, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und erscheinen unter dem Mikroskop als nadelförmige Krystalle. Eine an Schweinen gemachte subcutane Injection geringer Mengen dieser Substanzen hatte den Tod der Thiere nach 24 bis 48 Stunden zur Folge. Werden aber eine Zeit lang an den Thieren Injectionen mit noch geringeren Mengen dieser Substanzen gemacht, so werden die Thiere vor dem Tode in Folge der Impfung mit den entsprechenden Bacterien geschützt. — Durch weitere, gemeinsam mit W. H. Gray angestellte Versuche gelang es von Schweinitz, Schweine durch Impfung mit den aus *Diphtheritisculturen* erhaltenen chemischen Producten gegen diese Krankheit immun zu machen.

P. Malerba [1]) veröffentlichte *Untersuchungen über die Natur der von dem Gliscrobacterium gebildeten schleimigen Substanz.* Er unterwarf die schon früher von Ihm und Sanna-Salaris [2]) untersuchte schleimige Substanz, welche von dem von Ihnen im menschlichen Harn entdeckten Bacterium gliscrogenium gebildet wird, einer genauen chemischen Behandlung, indem Er normalen *Harn* mit Culturen des Bacterium gliscrogenium inoculirte und diese Flüssigkeit 24 bis 36 Stunden lang bei einer Temperatur von 36° erhielt. Die so erhaltenen schleimigen Harne wurden mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, abermals mit Alkohol gefällt, die neue Fällung mit einer Mischung von 60 Vol. Alkohol, 50 Vol. Wasser und 2 Vol. Essigsäure gewaschen, dann nochmals in Wasser gelöst, wiederum mit Alkohol gefällt und der Niederschlag mit einer Mischung von 60 Vol. Alkohol, 50 Vol. Wasser und 2 Vol. Weinsäure gewaschen. Auf diese Weise gelang es, die Substanz von allen in dem Harn vorhandenen Beimischungen, wie Farbstoffen, Uraten, Salzen, frei zu machen, nur war es nicht möglich, sie von Erdphosphaten zu befreien. Der so erhaltene Körper, das *Gliscrin*, erwies sich als vollständig weifs, sehr schleimig, elastisch, gleich nach der Fällung in Wasser wieder löslich, nach etwas längerem Verweilen unter

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 539. — [2]) JB. f. 1888, 2511.

concentrirtem Alkohol in Wasser unlöslich. Ueber Schwefelsäure oder im Luftbade bei 105° getrocknet schrumpft das Gliscrin zusammen, nimmt eine gelbliche Farbe an, wird hart und zerbrechlich, so daſs es sich pulverisiren läſst. Sowohl die frische Substanz, welche lange unter dem Einfluſs des Alkohols geblieben ist, als ihr Pulver sind in Essigsäure und ebenso in anderen organischen Säuren nur wenig, in Mineralsäuren dagegen vollständig löslich. Auf dem Platinblech verbrannt entwickelt das Gliscrin Geruch nach verbranntem Harn; die Dämpfe bläuen in Folge von Ammoniakentwickelung rothes Lackmuspapier. Wird Gliscrin nach der Methode von Lassaigne mit Kalium behandelt, so bildet sich Cyankalium, welches mit Eisenoxyduloxydlösung und Salzsäure einen blauen Niederschlag giebt. Mit Aetzkalilauge und Kupfersulfat gekocht färbt das Gliscrin sich violettblau; mit Millon's Lösung erwärmt färbt es sich roth. Concentrirte Salzsäure löst das Gliscrin zu einer rothvioletten Flüssigkeit; mit Essigsäure gekocht färbt sich dasselbe nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure violettröthlich. Alle diese Reactionen beweisen, daſs das Gliscrin ein *stickstoffhaltiger* Körper von der Art der Albumine oder ihrer Derivate sein muſs, und nicht ein Kohlenhydrat ist. Auch darf die Analogie der gliscrogenen Bacterien mit anderen Spaltpilzen, welche schleimige Substanzen in kohlenhydrathaltigen Flüssigkeiten entstehen lassen, nicht zur Annahme verleiten, daſs auch hier das Product der Thätigkeit ein Kohlenhydrat sei. Die gliscrogenen Bacterien gleichen in der That anderen bis jetzt bekannt gewordenen Bacterien, wie dem Bacillus viscosus sacchari (Kramer), dem Bacillus viscosus vini (Kramer), dem Milchbacterium von Schmidt-Mühlheim[1]), welche die Flüssigkeit, in der sie wachsen, schleimig machen, nur in diesem Punkte, während sie sich von jenen in morphologischer und biologischer Hinsicht, sowie hinsichtlich der Producte, die sie liefern, unterscheiden. Auch folgender Unterschied scheint noch zwischen dem Gliscobacterium und jenen zu bestehen, daſs dieses die schleimige Substanz als Product seiner Thätigkeit auch in Kohlenhydrate nicht enthaltenden Lösungen liefert, während

---

[1]) JB. f. 1882, 1211.

jene dagegen die charakteristische Eigenschaft besitzen, in den Kohlenhydrate enthaltenden Flüssigkeiten schleimige Substanz zu bilden.

A. Arnaud und A. Charrin[1]) veröffentlichten eine *chemische Untersuchung über durch Mikroben hervorgerufene Ausscheidungen, sowie über die Umwandlung und Eliminirung stickstoffhaltiger organischer Substanz durch den Bacillus pyocyaneus in einem bestimmten Culturmittel.* Die Versuche mit dem Bacillus pyocyaneus wurden mit einer aus 5 g *Asparagin*, 0,1 g Monokaliumphosphat, 0,1 g Dinatriumphosphat, 0,134 g Kaliumdicarbonat, 0,05 g Calciumchlorid, 0,05 g krystallisirtem Magnesiumsulfat und 1 Liter Wasser bestehenden Nährlösung gemacht. Sie zeigten, dafs die *Pyocyanin*bildung[2]) nur eine ganz secundäre Wirkung des Bacillus ist, indem die hiervon gebildete Menge stets zwischen 0,3 und 0,6 mg per Liter Flüssigkeit schwankte. Die Hauptproducte, welche durch den Bacillus gebildet wurden, waren Ammoniak und Kohlensäure. Während der Lebensthätigkeit der Bacillencultur verschwand das Asparagin ziemlich schnell, indem es zuerst in asparaginsaures Ammonium, und dieses dann auch unter Ammoniakentwickelung assimilirt wurde, so dafs fast aller vorhandene Stickstoff in Ammoniak übergeführt wurde. Hiernach scheint der Bacillus das Asparagin nach der Gleichung $CONH_2-C_2H_3(NH_2)-COOH + H_2O = CO_2NH_4-C_2H_3(NH_2)-COOH$ durch Hydratation oder vermittelst einer Diastase zu zersetzen. Der Kohlenstoff des Asparagins wird in gleicher Weise durch den Bacillus pyocyaneus in Form von Kohlensäure vollständig eliminirt. Bei Anwendung einer Gelatinenährlösung unter Zusatz der nöthigen Nährsalze wurden die gleichen Resultate erhalten. Es scheint, dafs die Diastase des Bacillus hier nicht wirkt, sondern dafs der letztere die Elemente des Glycerins direct assimilirt. Was die hierbei gebildeten festen, löslichen, organischen Substanzen anlangt, so wurden ihre toxischen Eigenschaften mittelst Thierversuch nachgewiesen.

R. Lépine und Barral[3]) berichteten über die *Isolirung*

[1]) Compt. rend. 112, 755 und 1157. — [2]) JB. f. 1863, 658. — [3]) Compt. rend. 112, 411.

des glykolytischen Fermentes des Blutes. Defibrinirt man frisches, einem Hunde entnommenes Blut und unterwirft dasselbe bei 10° der Einwirkung eines starken Centrifugenapparates, so wird ungefähr in einer halben Stunde die Trennung des gröfsten Theiles des Serums erzielt, resp. hiernach decantirbar. Dieses an Zucker merklich reichere Serum als das gesammte Blut besitzt im Allgemeinen keine merkliche glykolytische Kraft, indem es, eine Stunde einer Temperatur von 39° ausgesetzt, seinen Zuckergehalt behält, während normales Blut unter gleichen Bedingungen mindestens ein Viertel seines Zuckers und oft noch mehr verliert. Wird nun den Serumkügelchen eine zu denselben in gleichem Verhältnifs stehende Menge kalten Salzwassers zugesetzt und diese Masse wieder centrifugirt, so erhält man ein Gemisch von Salzwasser und Serum, welches decantirt wird. Es enthält weniger als 20 Prom. Albumin, während das Serum mindestens 60 Prom. davon enthält, und aufserdem nur sehr wenig Zucker, während die glykolytische Wirkung in dieser Flüssigkeit merklich zugenommen hat. Wird der Zusatz von Salzwasser und die Centrifugirung nochmals wiederholt, so enthält die so bereitete Flüssigkeit nur noch wenig Albumin nebst Spuren von Zucker, und ihre glykolytische Kraft ist noch stärker geworden, während sie in den Kügelchen entsprechend abgenommen hat. Es ist dies ein Beweis für die Thatsache, dafs die glykolytische Kraft des Blutes nicht als Lebenseigenschaft des Albumins im Blute angesehen werden darf, da in den drei Flüssigkeiten: Serum, erstes und zweites Waschwasser, das Albumin stark abnimmt, während die glykolytische Kraft in gleichem Mafse zunimmt, als sie in den Kügelchen abnimmt. Diese Ueberführung der glykolytischen Wirkung der Kügelchen in das Waschwasser spricht vielmehr für die Annahme eines löslichen Fermentes.

J. Szilágyi [1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Diastase*. Er verwendete zu Seinen Versuchen Gerstenmalz- und Hafermalz-Diastase. Jene *Gerstenmalz-Diastase* stellte Er nach den Angaben von Lintner [2]) dar, nur wurde zur Extraction des Grünmalzes nicht 20-, sondern 30procentiger Alkohol verwendet,

[1]) Chemikerzeit. 1891, 349. — [2]) JB. f. 1886, 1886 ff.; f. 1887, 2369 ff.

wodurch zwar weniger, aber reinere Diastase erhalten wurde, da sich einige der letzteren nahestehende Substanzen in 30procentigem Alkohol nicht mehr lösen. Zu den Versuchen wurde stets ein gleiches Quantum Substanz benutzt, und aus den Maltosemengen, die durch dasselbe gebildet wurden, das Fermentativvermögen der betreffenden Diastase bestimmt. Es wurde derart verfahren, dafs zu 20 ccm der 2 Proc. Stärke enthaltenden Versuchsflüssigkeit 5 ccm einer Diastaselösung, die in 500 ccm 0,1 g Diastase enthielt, gefügt wurden. Nach einstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Flüssigkeit auf 50 ccm verdünnt und die Menge der darin vorhandenen Maltose ermittelt. Die so erhaltenen Zahlen gestatten einen directen Vergleich des Fermentativvermögens der Diastase. Die Darstellung der *Hafermalz-Diastase* geschah folgendermafsen: Grünmalz wurde mit 20procentigem Alkohol längere Zeit extrahirt, und der Extract mit Alkohol fractionirt ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag des Hafermalzextractes ist bedeutend gröfser, als der von Gerstenmalz. Zuerst giebt man Alkohol so lange hinzu, bis sich eine flockige Fällung auszuscheiden beginnt. Nach Abscheidung des so erhaltenen Niederschlages wird die doppelte Menge Alkohol hinzugefügt; der dadurch entstehende Absatz enthält den gröfsten Theil der Diastase, welche weiter durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt wird. Die Analyse der Gerstenmalz-Diastase ergab folgende Zahlen: 44,50 Proc. Kohlenstoff, 7,08 Proc. Wasserstoff, 9,49 Proc. Stickstoff, 1,08 Proc. Schwefel, 32,95 Proc. Sauerstoff und 4,90 Proc. Asche; die der Hafermalzdiastase die Zahlen: 45,24 Proc. Kohlenstoff, 6,62 Proc. Wasserstoff, 9,44 Proc. Stickstoff, 1,12 Proc. Schwefel, 31,58 Proc. Sauerstoff, 6,00 Proc. Asche. Von kleinen Unterschieden abgesehen sind also in Bezug auf die chemische Zusammensetzung Gersten- und Hafermalz-Diastase einander ähnlich, nur im Gehalt an Kohlenstoff zeigen sie eine bedeutendere Abweichung von einander. Aus dieser analogen Zusammensetzung der beiden Diastasearten läfst sich schliefsen, dafs aus beiden Malzarten dieselbe zuckerbildende Substanz dargestellt werden kann. Die wässerige Lösung der untersuchten Gerstenmalz-Diastase, welche

in chemischer Beziehung, wie auch hinsichtlich ihrer Fermentwirkung, als reine Substanz zu betrachten ist, hinterläſst bei langsamer Verdunstung einen hornartigen Körper, der zwar ebenfalls wie jene einen Stickstoffgehalt von 9,98 Proc. zeigte, jedoch nur ein sehr geringes Fermentativvermögen besaſs. Während die ursprüngliche Diastase 0,1298 g Maltose erzeugte, bildete diese letztere Substanz nur 0,073 g Maltose. Durch das langsame Trocknen verliert also die Diastase einen erheblichen Theil ihrer charakteristischen Eigenschaft. Im Uebrigen zeigten Gersten- wie Hafermalz-Diastase die von Lintner (l. c.) beobachteten Reactionen. Versuche mit Gerstenmalz-Diastase bei gewöhnlicher Temperatur ergaben ferner, daſs die Zuckerbildung mit dem Zusatz von Diastase stetig wächst. Allerdings tritt eine Proportionalität zwischen Diastase- und Maltosemengen dabei nur schwach zu Tage, da ja die diastatische Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vor sich geht, die Einwirkungsdauer im gegebenen Falle aber beschränkt war. Selbst bei Diastaseüberschuſs wurden innerhalb einer Stunde nur 62,2 Proc. der gesammten Stärke in Maltose umgewandelt. Bei höherer Temperatur (40, 50 und 60°) angestellte Versuche mit Gerstenmalz-Diastase zeigten, daſs das *Maltose*maximum, welches bei Diastaseüberschuſs während einer halben Stunde sich bildete, 78,8 Proc. der gesammten Stärke beträgt. Ferner ergaben die bei 40 und 60° angestellten Versuche, daſs während desselben Zeitraumes mit Anwendung gleicher Stärkemengen die Wirkungen ziemlich gleich sind. Doch wurde beobachtet, daſs die Maltosemenge, wenn man sie geraume Zeit einer Temperatur von 60° aussetzt, nur langsam zunimmt, während die längere Einwirkung bei einer niederen (von 40°) eine erhebliche Vermehrung der Maltosemenge zur Folge hat. Bei der Temperatur von 50° wurden die günstigsten Resultate erzielt, bei diesem Wärmegrade erreicht also die diastatische Wirkung ihr Maximum, d. h. es lassen sich mit geringer Menge Diastase die relativ gröſsten Stärkemengen in Maltose umwandeln, woraus sich schlieſsen läſst, daſs bei niedrigeren Temperaturen der Effect nicht in solchem Maſse hervortritt, bei höheren Temperaturen dagegen ein Verlust an zuckerumwandelnder Wirkung erfolgt.

Eine Vergleichung der Resultate der mit Hafermalz-Diastase angestellten Versuche mit denjenigen für die mit Gerstenmalz-Diastase angestellten ergiebt, daſs, obwohl die chemische Zusammensetzung beider Diastasearten ziemlich dieselbe ist, und auch ihr Fermentativvermögen keine wesentlichen Unterschiede von einander zeigt, trotzdem die Versuche mit Hafermalz-Diastase höhere Werthe ergeben. Daraus geht hervor, daſs die diastatische Wirkung der Hafermalz-Diastase bei Vorhandensein von Stärkemehl eine gröſsere ist, als die der Gerstenmalz-Diastase. Auch in der Praxis ist die Beobachtung gemacht worden, daſs die Verwendung des *Hafermalzes* für die *Spiritus*fabrikation in Folge der damit erzielten besseren Vergährung Vortheile bietet. Die Vorzüge der Hafermalz-Diastase treten besonders bei der Aufarbeitung defecter Getreidearten hervor, deren Stärkekörner in Zersetzung begriffen sind und daher dextrinreichere Maischen liefern. Doch auch, wenn eine Maische mit Gerstenmalz, die andere mit halb Gerstenmalz, halb Hafermalz verzuckert wird, und das Verhältniſs von Dextrin zu Maltose in beiden Fällen dasselbe ist, erzielt man bei Anwendung von Hafermalz bei sonst gleichen Verhältnissen eine bessere Vergährung. Die Ursache derselben ist in der Nachwirkung der Diastase zu suchen, welche bei Anwendung von Hafermalz weit kräftiger wirkt, als bei derjenigen von Gerstenmalz. Schon der geringere Dextringehalt der vergohrenen Maische liefert dafür einen augenscheinlichen Beweis.

E. Biernacki[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über das *Verhalten der Verdauungsenzyme bei Temperaturerhöhungen.* Die Wirkung der Verdauungsenzyme hängt ab von der Reaction und der Temperatur. In erster Beziehung verhalten sich die Enzyme verschieden: das eine wirkt am besten bei saurer, das andere bei alkalischer Reaction. Was die Temperatur anlangt, so entfalten dieselben ihre Wirkung am besten bei der Temperatur des menschlichen Körpers oder bei einer etwas höheren; bei niederer ist dagegen die Thätigkeit der Enzyme sehr gering,

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 41.

und bei höherer werden sogar die specifischen Eigenschaften ganz vernichtet. Indeſs sind die einzelne Enzyme zerstörenden Wärmegrade nicht genau bekannt, ebensowenig als wie wir wissen, ob unter dieser Grenze bei Einwirkung einer höheren Temperatur als das Optimum 40° die Eigenschaften der Enzyme in irgendwelcher Weise modificirt werden. Da diese Frage von besonderem Interesse ist bei der Untersuchung derjenigen Enzyme, die eine complicirtere Thätigkeit entfalten, hat der Obige den Einfluſs der Erhitzung auf das proteolytische Ferment des Pankreassecretes, das *Trypsin*, untersucht. Wird reines Trypsin in 0,25- bis 0,5procentiger Sodalösung fünf Minuten lang auf 50° erwärmt, so wird seine Verdauungsfähigkeit völlig aufgehoben, dagegen üben niedrige Temperaturen, selbst wenn sie 15 bis 20 Minuten lang einwirken, diesen Effect nicht aus. Die Temperatur von 45° schwächt indeſs schon fünf Minuten lang wirkend, und zwar äuſsert sich die Schwächung in einer Verlangsamung des proteolytischen Processes, ohne daſs sonstige Modificationen desselben eintreten. Lediglich eine Probe von reinem Trypsin erwies sich resistenter, da sie erst durch 55° vernichtet wurde, und frisches Pankreassecret ertrug nicht nur 50°, sondern auch 55°, ohne eine Schwächung seiner tryptischen Eigenschaften zu erfahren. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens konnte nur in gewissen Beimengungen des Trypsins gesucht werden, und beobachtete in dieser Beziehung Biernacki zunächst, daſs gewisse Salze, *schwefelsaures Ammonium*, *Chlorammonium*, *salpetersaures* und *phosphorsaures Ammonium*, sowie *Chlornatrium* schützend wirken. In Anwesenheit dieser Salze braucht man immer 60°, um das Trypsin zu zerstören. Die Mengen derselben, welche schützend wirken, sind verschieden, von Chlornatrium wird mehr gebraucht, als wie von den Ammoniaksalzen. Eine Vereinigung von zwei oder drei Salzen erhöht die schützenden Eigenschaften. Einen ähnlichen Einfluſs haben auch gewisse *Eiweiſskörper* (Albumose, Amphopepton und Antipepton), dagegen fehlt derselbe bei *Kohlenhydraten*. Alle diese Versuche wurden in 0,25- bis 0,5procentiger Sodalösung angestellt. Bei neutraler oder schwach saurer Reaction ist das Pepsin noch weniger widerstandsfähig

gegen die Erhitzung (45°) und der schützende Einflufs der Salze resp. Eiweifskörper fällt hierbei ganz weg. Während die Temperatur von 40° für das Trypsin bei alkalischer Reaction für ein Optimum gilt, beeinträchtigt bereits eine kurz andauernde Erhitzung auf 40° die Verdauungsfähigkeit der neutralen oder schwach sauren Trypsinlösung. Vergleicht man die saure Verdauung bei 35° und die alkalische dagegen bei 40°, so fällt der Unterschied in der Geschwindigkeit lange nicht so grofs aus, wie gewöhnlich angenommen wird. — Aehnliche Versuche wie mit dem Trypsin wurden auch mit dem *Pepsin* angestellt. Die Temperatur, welche die peptische Fähigkeit aufhebt, liegt hier in saurer Lösung bei 65°. Setzte man eins der oben beim Trypsin genannten Salze hinzu, so ging das Pepsin erst bei 70° zu Grunde, indefs sind hier die schützenden Eigenschaften der Salze nicht so ausgesprochen, wie beim Trypsin. Wie bei letzterem die alkalische, so schützt beim Pepsin die saure Reaction das Enzym und vergröfsert seine Resistenz gegen die vernichtende Temperatureinwirkung. Von gröfserer Bedeutung für die Resistenz des Enzyms zeigte sich auch das Pepton, mit welchem der saure Magensaft erst bei 70° zu Grunde ging. Stärke und Zucker schützten das Pepsin nicht. — Eine weitere Versuchsreihe mit dem amylolytischen Enzyme des Speichels, dem *Ptyalin*, gab analoge Resultate. Unfiltrirter, frischer Speichel büfst seine Wirkung auf Stärke bei 75°, filtrirter dagegen schon bei 70° ein. Verdünnt man die filtrirte Substanz zehnmal mit destillirtem Wasser, so sinkt die aufhebende Temperatur auf 60°, obwohl die amylolytische Kraft des Speichels durch die Verdünnung an sich nicht merkbar vermindert wird. Der filtrirte zeigte übrigens eine schwach alkalische Reaction, bei seiner Verdünnung mit Wasser nahm die Alkalescenz stark ab, so dafs man die Reaction neutral nennen konnte. Statt mit Wasser, wurde der Speichel ein anderes Mal mit 0,05procentiger Sodalösung verdünnt, und eine zweite verdünnte Portion wurde mit Essigsäure schwach sauer gemacht. In diesen beiden Fällen ging sowohl der alkalisch, wie der sauer reagirende, verdünnte Speichel bei 60° ebenso zu Grunde, wie die neutrale Auflösung. Auch hier erhöht der

Zusatz von kleinen Salzmengen, sowie von Albuminose und Pepton den vernichtenden Wärmegrad von 60 auf 65°, beim Pepton sogar auf 70°.

U. Mussi[1]) beschrieb ein *neues*, *Kradin benanntes*, *Verdauungsferment.* Er fand dieses neue Ferment in dem Milchsaft des Feigenbaumes Ficus carica (*κραδη* im Griechischen, daher der Name Kradin), welchem man schon im Alterthume verdauende Eigenschaften zugesprochen hat. Der Milchsaft wurde zunächst filtrirt und der Rückstand auf dem Filter ausgewaschen. Das Filtrat reagirt sauer und verdaut Fibrin. Es wurde im Vacuum auf ein kleines Volum eingedampft und mit Alkohol gefällt; der Niederschlag, mit Wasser ausgewaschen, hinterliefs eine unlösliche Substanz. Das in die wässerige Lösung Gehende erwies sich als vegetabilische Eiweifssubstanz. Der in Wasser unlösliche Rückstand löste sich leicht in Wasser, das eine Spur Säure oder Alkali enthielt, und diese Lösung zeigte gegen Fibrin Verdauungsvermögen: es enthält das Kradin. Dasselbe bildet eine amorphe, dunkelgelbe, halb durchscheinende Masse, welche leicht zerreiblich ist. Es löst sich nicht in Wasser, quillt aber damit auf und vertheilt sich beim Schütteln darin zu einer milchigen Flüssigkeit. In Alkohol, Aether und anderen ähnlichen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich, in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich. Sie ist optisch activ, und zwar schwach rechtsdrehend. Beim Erhitzen tritt Schmelzen ein, es entwickelt sich Geruch nach verkohlendem Horn, und seine Dämpfe reagiren ammoniakalisch. Die wässerige Lösung wird nicht mehr durch Alkohol gefällt und durch Erhitzen nicht coagulirt, aber durch Kochen leicht getrübt. Fleisch, Fibrin, Caseïn, gekochtes und coagulirtes Eiweifs, vegetabilisches Glutin, Legumin etc. werden energisch davon gelöst; auf Stärke ist das Kradin ohne Einwirkung. Seine verdauende Wirkung ist stärker, wenn man mit Salzsäure ansäuert, wodurch das Kradin sich in seinem Verhalten dem animalischen Pepsin nähert. Wendet man statt der Salzsäure eine mit antiseptischen Eigenschaften begabte Säure, wie Borsäure,

[1]) Chem. Centr. 1891a, 323.

Salicylsäure oder Carbolsäure an, so wird die Verdauung des Fibrins langsamer. Bei Zusatz von Alkalien statt der Säuren zeigt das Kradin das gleiche Verdauungsvermögen. Das *Fibrin* scheint bei Gegenwart dieses Fermentes eine wirkliche Peptonisation zu erleiden.

V. Marcano[1]) berichtete über *Bromelin. Ananas*, die Frucht von Bromelia Ananas, enthält eine reichliche Menge eines eiweifslösenden Fermentes, von Ihm vorläufig *Bromelin* genannt. Bringt man Fleisch in den Saft und hält die Masse einige Stunden lang auf 40 bis 50°, so löst sich dasselbe zu einer dicklichen Flüssigkeit auf. 450 ccm Ananassaft, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, lösen 4 kg Fleisch auf. Dampft man die Lösung ein, so erhält man ein braunes Pulver ohne Geschmack und Aroma der Ananas, welches sich in Wasser zu einer trüben, fast geruch- und geschmacklosen, sowie unbegrenzt haltbaren Flüssigkeit löst. Das Product soll einen hohen Nährwerth besitzen und für Kranke leicht verdaulich sein. Ebenso wie das Ferment der Carica Papaya scheint Bromelin vor dem aus Schweinemagen dargestellten Pepsin als Verdauungsferment den Vorzug zu verdienen.

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 379.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

H. Schwanert[1]) schrieb in dritter Auflage ein „Hülfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten" auf dem Gebiete der *analytischen Chemie.* Es findet sich darin ein vollständiger Gang einer analytischen Untersuchung, sowie Darstellung einer Reihe von chemischen Präparaten, welche letzteren wesentlich als Reagentien dienen. Endlich werden auch Beziehungen zwischen specifischem Gewicht und dem Gehalt einiger Flüssigkeiten darin erörtert.

E. Waller[2]) hat über die Eigenschaften von *Niederschlägen* und *Verbindungsformen* gearbeitet, welche in der *chemischen Analyse* erzeugt werden, um Körper abzuscheiden, zu wägen und zu bestimmen. Ferner machte Er Angaben über die Art und Weise, wie die Niederschläge u. s. w. herzustellen resp. weiter zu behandeln sind, sowie über die Verunreinigungen, welche sich in denselben vorfinden können.

H. Behrens[3]) lieferte Beiträge zur *mikrochemischen Analyse.* In der Abhandlung, deren Inhalt sich nicht im Auszuge wiedergeben läfst, wird die Methode beschrieben und es werden für die einzelnen *Elemente* diejenigen Reactionen angegeben, welche wegen ihrer grofsen Empfindlichkeit u. s. w. zum mikrochemischen Nachweise der Elemente dienen können.

---

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn 1891. — [2]) Chem. News 64, 208, 218, 229, 247, 257, 268, 278. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 125; Chem. News 63, 294, 303; 64, 5, 32, 40, 52, 64, 76, 110, 123, 149, 159, 173, 183.

W. Thörner[1]) besprach die Anwendung der *Centrifuge* bei *analytischen* und *mikroskopischen* Arbeiten, z. B. bei der Untersuchung von *Mehl*, *Stärkearten* und *Butter*. Das Nähere ersehe man aus der Originalabhandlung.

R. B. Warder[2]) behandelte die qualitativen Proben für die Reinheit von *Chemikalien*, und zwar im Hinblick auf die Vorschriften der Pharmakopöa der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Er machte Vorschläge zur Abänderung der in dieser Pharmakopöa enthaltenen Satzungen.

H. O. G. Ellinger[3]) bestimmte den *Concentrationsgrad* von *Lösungen* durch das *Lichtbrechungsvermögen*, wozu Er sich des *Oleorefractometers* von Amagat und Jean[4]) bediente. Bisher handelte es sich um Lösungen von zahlreichen *Salzen*, *Zucker*, *Dextrin* und *Gummi*. Er hat für diese Stoffe die Anzahl von Scalenstrichen berechnet, welche einprocentigen Lösungen entsprechen. Die Scalenverschiebung ist in der Regel, d. h. mit Ausnahme der äufsersten Werthe, dem Gehalte der Lösungen proportional. Die berechneten Gröfsen stimmen mit den wirklich vorhandenen gut überein.

E. Gossart[5]) hat, auf Grund experimenteller Untersuchungen, Bemerkungen gemacht über eine Reihe von *Capillarerscheinungen*, sowie über die Anwendung der letzteren bei der Analyse von *alkoholischen* und *anderen Flüssigkeiten*.

W. Tate[6]) hat von dem Gebrauch der Reactionen auf trockenem Wege bei der *qualitativen Analyse* abgehandelt, und zwar für die Untersuchung der Niederschläge von Metallgruppen, z. B. des Salzsäureniederschlages, des in Schwefelammonium löslichen und des darin unlöslichen Theiles des Schwefelwasserstoffniederschlages, der Ammoniakfällung, des Schwefelammoniumniederschlages u. s. w.

W. E. Adeney und T. A. Shegog[7]) berichteten über eine

---

[1]) Chemikerzeit. 1895, 1201. — [2]) Separatabdruck aus „American Druggist“ 19 (1890), 81 ff. — [3]) J. pr. Chem. [2] 44, 152. — [4]) JB. f. 1889, 2498. — [5]) Compt. rend. 113, 537. — [6]) Chem. News 63, 86. — [7]) Daselbst, 64, 174, 185, 192.

Combination der Methoden auf nassem und trockenem Wege bei der *chemischen Analyse.*

G. H. Bailey und J. C. Cain[1]) haben eine einfache und schnell ausführbare Methode der *Gewichtsanalyse* angegeben, welche auf folgendem Principe beruht. Das Gewicht eines Niederschlages kann, unter Ersparung des Abfiltrirens, Auswaschens etc., von dem ein- für allemal bestimmten specifischen Gewichte *(s)* des Niederschlages, dem specifischen Gewichte *(w)* der über diesem stehenden Flüssigkeit und dem Gewichte *(w')* von Flüssigkeit und Niederschlag ausgehend, durch Berechnung nach der Formel: $W = \frac{(w' - w) Vs}{Vs - w}$ gefunden werden, in welcher V den Rauminhalt des Pyknometers in Cubikcentimetern bedeutet.

W. Fresenius[2]) hat die Frage erörtert, ob man das wahre Liter in die *Mafsanalyse* einführen oder das Mohr'sche Liter[3]) beibehalten solle. Entgegen den Ausführungen von Ost[4]) räth Er, das Mohr'sche Liter beizubehalten.

B. W. Gerland[5]) hat einige *Laboratoriumsversuche* mitgetheilt. — Um titrirte *Oxalsäurelösung* unverändert aufzubewahren, setzt Er derselben etwas Thymol hinzu. Letzteres beeinflufst weder die Acidität der Lösung, noch auch deren Verhalten zu Kaliumpermanganat. Zur Aufbewahrung von *Brechweinsteinlösung*, welche Derselbe für die *Tannin*bestimmung anwendet, dient ebenfalls ein Zusatz von Thymol. — Bei der Anwendung von *Methylorange* als Indicator zur Bestimmung der Basicität von *Aluminiumsalzen* tritt der Farbenumschlag um so langsamer ein, je weniger die Flüssigkeit alkalisch ist. Der Wechsel kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Man kann auch dadurch die Titrirung rascher zu Ende führen, dafs man einen Ueberschufs von Mineralsäure hinzufügt und nun mit Alkalicarbonat zurücktitrirt. Letzteres ist besser geeignet als die Aetzalkalien, weil es flockigere Niederschläge von Thonerdehydrat als diese hervorbringt, welche leichter in Säuren löslich sind. — Bei der

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 329. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 461. — [3]) JB. f. 1868, 901. — [4]) Chemikerzeit. 1890, 1747; in den JB. f. 1890 nicht übergegangen. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 25.

Bestimmung des activen *Chlors* in der Javelle'schen Lauge (*Natriumhypochlorit*lösung) mit arseniger Säure ergab sich oft, dafs die Oxydation sehr langsam verlief, und dafs die Lösungen um so ärmer an wirksamem Chlor erschienen, je schneller man die Titrirung ausführte. Laugen von anderen Herstellungen zeigten dagegen ein normales Verhalten. — Aehnliche Beobachtungen wurden betreffs des Verhaltens von *Chlorkalk* gegen *organische Substanzen* gemacht, indem ein Präparat sehr rasch und unter starker Wärmesteigerung sich oxydirte, während ein anderes nur langsam wirkte, sowie unter geringer Erhöhung der Temperatur. Zusatz von etwas Kupfersalz liefs auch im letzteren Falle die Oxydation viel rascher vor sich gehen, und zwar unter völliger Zersetzung des Hypochlorits.

L. L. de Koninck und M. Ledent [1]) haben nach der Wirkung der *Schwefelalkalien* auf ihre Lösungen die *Metalle* der Eisengruppe (*Eisen*, *Mangan*, *Zink*, *Nickel* und *Kobalt*) untersucht. Wenn Lösungen von Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen mit überschüssigem Natriumpolysulfid versetzt werden, so liefern sie sehr dunkle, aber klare Flüssigkeiten, ebenso wie dies Nickelsalze [2]) mit Ammoniumpolysulfid gaben. Mit Natriumpolysulfid liefern Nickelsalze schwärzlichbraune, Kobaltsalze schmutzig violettbraune, Eisensalze dunkelbraune, allmählich lebhaft grün werdende Flüssigkeiten. Auf dieses Verhalten der Eisensalze hatte de Koninck [3]) bereits aufmerksam gemacht. Zink- und Mangansalze geben mit Polysulfiden keine gefärbten Lösungen und die Sulfide jener Metalle scheinen in Natriumpolysulfid nur sehr schwer löslich zu sein.

A. Baumann [4]) hat über „Neue Methoden der *quantitativen Analyse*“ berichtet. — Die Reaction zwischen Wasserstoffhyperoxyd und *Chromsäure* oder Chromaten, bei welcher zunächst eine Blaufärbung eintritt und darauf Sauerstoff entweicht, läfst sich sehr gut zu einer gasvolumetrischen Bestimmung der Chrom-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 202. — [2]) Vgl. Lecrenier, JB. f. 1889, 2401. — [3]) Exercices d'analyse chimique qualitative 1885, S. 47. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 135, 203, 328.

säure und der Schwefelsäure verwerthen. Während Aschoff gefunden hatte, dafs aus saurer Flüssigkeit so viel Sauerstoff entwickelt wird, dafs auf je 1 Mol. Kaliumdichromat 8 Atome Sauerstoff erhalten werden, hat Berthelot[1]) angegeben, dafs die Zersetzung nur dann in dieser Weise verläuft, wenn man die Chromsäurelösung in die Auflösung des Wasserstoffhyperoxyds giefst. Verfährt man in umgekehrter Weise und giefst das Hyperoxyd allmählich auf die Chromsäurelösung, so sollen nach Berthelot nur 6 Atome Sauerstoff austreten. Diese Aussagen Berthelot's treffen nach Baumann nicht zu, wenn man mit stark verdünnten Lösungen bei Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure arbeitet und die auf einander reagirenden Substanzen sofort mischt. Es entweichen dann stets auf 1 Mol. Chromsäure gegen 4 Atome Sauerstoff, also auf 1 Mol. Dichromat 8 Atome, und es ist gleichbedeutend, ob man die Chromsäurelösung in das Wasserstoffhyperoxyd einfliefsen läfst oder umgekehrt operirt. Dies führt, entsprechend der Annahme von Aschoff, zu dem Schlusse, dafs die Chromsäure zunächst zu Ueberchromsäure oxydirt werde, welche sich dann gegen das Wasserstoffhyperoxyd in ähnlicher Weise verhält wie die Säuren des Mangans und die Hyperoxyde von Mangan und Blei. Die Reaction verläuft nach der Oxydation der Chromsäure im Sinne der folgenden Gleichung: $Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 4H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 8O$. 1 g Chromsäureanhydrid liefert 0,6363 g oder 445,3 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand. Um nun bei der Benutzung dieser Reaction zu quantitativen Bestimmungen genaue Resultate zu erhalten, sind die von Demselben[2]) bereits in einer Abhandlung über die Analyse von Braunstein mittelst Wasserstoffhyperoxyd hervorgehobenen Bedingungen einzuhalten. Es folgen nun Angaben über die Ausführung der gasvolumetrischen Bestimmung der *Chromsäure* nebst Beleganalysen. Wenn man statt Schwefelsäure Salzsäure zur Zersetzung anwendet, so mufs die Menge der letzteren eine beschränkte sein, da sonst freies Chlor auftritt und daher die

[1]) JB. f. 1889, 241. — [2]) Baumann, JB. f. 1890, 2442.

Resultate zu hoch werden. Bei Anwesenheit zu grofser Mengen Salpetersäure würden zu niedrige Ergebnisse erhalten werden. Die Gegenwart von Essig- und Bernsteinsäure beeinträchtigt die Reaction nicht. Dagegen würden dies leicht oxydirbare organische Stoffe thun. Wenn man *Chromoxyd* zu bestimmen hat, so läfst sich dies in alkalischer Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd oxydiren, und danach der Ueberschufs des letzteren durch Kochen zerstören, sowie nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure die Chromsäure gasvolumetrisch bestimmen. — Um im *Chromeisenstein* das *Chrom* zu bestimmen, schliefse man jenen nach dem Verfahren von Kinnicut und Patterson[1]) mit Soda und Baryumhyperoxyd auf, zersetze dann aber nicht mit Salz-, sondern mit Schwefelsäure, und bestimme die Chromsäure in obiger Weise. Was die Bestimmung der Schwefelsäure anlangt, so verfährt Baumann in folgender Weise. Die Flüssigkeit wird in der Kälte mit einer Lösung von Baryumchromat in Salzsäure ausgefällt, nach etwa einer halben Stunde bis auf ungefähr 90 ccm verdünnt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, auf 100 ccm gebracht und nach dem Umschütteln durch ein trockenes, doppeltes Faltenfilter gegossen. In 25 bis 60 ccm des Filtrates wird nach obigem Verfahren die Chromsäure gasvolumetrisch bestimmt. 1 ccm des erhaltenen Sauerstoffs von 0° und 760 mm Barometerstand entspricht 1,787636 mg Schwefelsäureanhydrid, da hierbei statt der ausfallenden Schwefelsäure eine entsprechende Menge Chromsäure in Lösung bleibt. — Auch das Verhalten des Jods gegen Wasserstoffhyperoxyd kann für die quantitative Analyse von grofser Bedeutung werden. Jod vermag in saurer, wässeriger Flüssigkeit mit Wasserstoffhyperoxyd grofse Mengen Sauerstoff zu entwickeln. Wird dagegen Jod in neutraler Lösung mit stark alkalischem Wasserstoffhyperoxyd geschüttelt, so tritt auf 1 Atom Jod nur 1 Atom Sauerstoff aus. Auf dieses Verhalten hat Derselbe ein gasvolumetrisches Verfahren zur Bestimmung des freien *Jods* begründet. Um mit Hülfe desselben Princips das *gebundene* Jod zu bestimmen, destillirt man nach dem Vorgange von F. Mohr

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 29, 596 (Ausz.); in den JB. f. 1890 nicht übergegangen.

die Probe mit saurem schwefelsauren Eisenoxyd, fängt das entweichende Jod in Jodkaliumlösung auf und unterwirft die so erhaltene Flüssigkeit dem gasvolumetrischen Verfahren zur Bestimmung des darin enthaltenen freien Jods. — Um in irgend einer Flüssigkeit *Jodsäure* zu bestimmen, versetzt man jene mit Jodkalium und wenig überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure und stellt sodann das ausgeschiedene Jod auf gasvolumetrischem Wege fest. Schon 1873 hatte F. Mohr angegeben, dafs man *freie Säuren* mit Hülfe von Jodkalium und Jodsäure bestimmen könne, da auch schwache Säuren die Jodsäure frei machen, welche aus Jodkalium Jod abscheidet. Auf je 1 Atom Säurewasserstoff wird hierbei 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt. Auch bei Ausführung dieser Bestimmung kann nach Baumann die vorstehende gasvolumetrische Methode vortheilhaft Verwendung finden. Um auf Grund des dabei erhaltenen Sauerstoffvolums das Gewicht des Säurewasserstoffs zu finden, bediene man sich der von Demselben mitgetheilten „Wasserstofftabelle“. — Um bei der Bestimmung von *Oxal-*, *Wein-*, *Milch-* und *Essigsäure* die Abscheidung des Jods zu beschleunigen [1], soll man etwa 30 Minuten lang auf 70° erwärmen. Es kann die gasvolumetrische Methode auch zur Bestimmung der freien Säuren in *Wein*, *Bier* und anderen gefärbten Flüssigkeiten dienen; die gegenwärtige Kohlensäure ist zuvor durch Schütteln und gelindes Erwärmen zu verjagen. — Um *Blei*, *Wismuth* und *Baryum* zu bestimmen, soll man diese Metalle in der Hitze als Chromate ausfällen und in den Niederschlägen die Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd auf gasvolumetrischem Wege bestimmen, um dann aus deren Menge diejenige der Metalle abzuleiten. Einfacher ist es, die Bestimmung auf indirectem Wege auszuführen, indem man ein gemessenes Volum einer Chromatlösung, deren Chromsäuregehalt auf gasvolumetrischem Wege ermittelt worden ist, mit einem bestimmten Volume der Metallsalzlösung behandelt und im Filtrate den Chromsäurerest bestimmt. Bei der Ausfällung des Bleies soll die Flüssigkeit nicht viel freie Salpetersäure enthalten, während überschüssige Essigsäure unschädlich ist.

---

[1] Vgl. Gröger, JB. f. 1890, 2423.

G. Lunge[1]) hat in einer „Zur gasvolumetrischen Analyse“ betitelten Abhandlung einige Verbesserungen Seines[2]) *Gasvolumeters* beschrieben. — Er setzt die Genauigkeit der von Baumann[3]) zur Bestimmung der *Chromsäure* und der *Schwefelsäure* vorgeschlagenen gasvolumetrischen Methoden in Zweifel, und zwar auf Grund von Baumann's eigenen Beleganalysen. Lunge vertheidigt aufserdem Sein Gasvolumeter gegen die Angriffe A. Baumann's. Letzterer[4]) wendet sich gegen Lunge's vorstehende Kritik Seiner Methoden zur gasvolumetrischen Bestimmung der *Chrom-* und *Schwefelsäure*, indem Er Seine Aussagen aufrecht erhält. Er führt Seine[3]) abfällige Kritik des Lunge'schen[5]) *Volumeters* fort. Baumann beschreibt ferner eine Modification des Wagner'schen *Azotometers*. Seine Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure ist auch für die Analyse von *Wasser* sehr geeignet. Bei der Bestimmung der Schwefelsäure in *Aschen* und anderen phosphorsäurereichen Substanzen mufs letztere Säure zuvor entfernt werden. Bei der Untersuchung von Aschen genügt es, die lediglich wässerige Lösung für die Untersuchung zu verwenden oder die salzsaure Lösung nach vorhergegangener Neutralisation derselben. Ist dagegen die Phosphorsäure als Alkalisalz zugegen, so werde sie als Magnesium-Ammoniumsalz ausgefällt. Schliefslich theilt Derselbe vorläufig mit, dafs es Ihm und Quincke gelungen sei, neue gasvolumetrische Methoden zur Bestimmung der *arsenigen Säure*, des *Antimonoxyds* und *leicht oxydirbarer Säuren* auszuarbeiten, sowie dafs Quincke eine genaue gasvolumetrische Methode der *Alkalimetrie* ausfindig gemacht habe. — G. Lunge[6]) führt fort, Baumann's[7]) Methoden zur Bestimmung der *Chrom-* und *Schwefelsäure* abfällig zu beurtheilen. Aufserdem vertheidigt Er Sein Volumeter neuerdings[8]) gegen Baumann's Angriffe.

L. Marchlewski[9]) erkärt in einer Abhandlung „Ueber

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 197. — [2]) JB. f. 1890, 2605. — [3]) Dieser JB., S. 2387. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 332. — [5]) JB. f. 1890, 2605. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 339. — [7]) Dieser JB., S. 2387. — [8]) Siehe oben. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 392.

A. Baumann's [1]) neue *gasvolumetrische Methoden*" Dessen Methode zur Bestimmung der *Chromsäure* und der *Schwefelsäure*, sowie Seine *jodometrische Methode* für unbrauchbar.

A. Baumann [2]) bestreitet die Richtigkeit dieser Angaben Marchlewski's. Bei der Ausführung der gasvolumetrischen Methoden mit *Wasserstoffhyperoxyd* werden leicht zu hohe Resultate erhalten, wenn die Lösung der letzteren in verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor dem Gebrauche nicht umgeschüttelt wird, um den in Folge einer stattgehabten allmählichen Zersetzung darin gelösten Sauerstoff auszutreiben. Ferner soll die Wasserstoffhyperoxydlösung nicht zu stark, nicht mehr als 1,5- bis 2procentig sein. Auch soll man keinen allzu groſsen Ueberschuſs derselben anwenden. Bei der Ausführung der gasvolumetrischen Bestimmung des *Jods* sind genau die von Ihm früher angegebenen Kunstgriffe zu beobachten.

L. Marchlewski [3]) hält Seine obigen Angaben Baumann [3]) gegenüber aufrecht.

E. Donath [4]) verfährt folgendermaſsen zur raschen Gewinnung von *Schwefelammoniumlösung*. Er destillirt Salmiak mit einer heiſs bereiteten Auflösung von krystallisirtem Schwefelnatrium (2 Thln.), bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Das gelbe Destillat stellt eine sehr concentrirte Auflösung von Schwefelammonium vor.

Derselbe [5]) hat über die Anwendung von *Baryum-* und *Wasserstoffhyperoxyd* in der *Analyse* abgehandelt. Er hatte bereits früher [6]) die Anwendung des Baryumhyperoxyds zur Aufschlieſsung des *Chromeisensteins* empfohlen. Daſs Kinnicut und Patterson [7]) mit diesem Verfahren bei einem Chromeisensteine von Pennsylvania keine guten Resultate erhalten haben, liegt an dem hohen Chromgehalte des letzteren Minerales. Auſserdem ist das käufliche Baryumhyperoxyd von sehr wechselnder Beschaffenheit. Ferner sagt Er, entgegen der Annahme von Kinni-

---

[1]) Dieser JB., S. 2387. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 450. — [3]) Daselbst, S. 640. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 1021. — [5]) Daselbst, S. 1085. — [6]) JB. f. 1887, 2424. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 29, 596; in den JB. f. 1890 nicht übergangen.

cut und Patterson, dafs Er für die Aufschliefsung nicht die Anwendung eines Porcellantiegels ausdrücklich empfohlen habe. Während Er früher das Mineral mit 5 Thln. des Hyperoxydes behandelt hatte, läfst Er jetzt 10 Thle. des letzteren anwenden. Den von Kinnicut und Patterson angerathenen Zusatz von Soda hält Er eher für nachtheilig als nützlich. Für die Bestimmung der *Chromsäure* ist die Titrirung mit Ferrosulfatlösung nicht sehr zu empfehlen, da die Reaction in verdünnten Lösungen etwas träge verläuft. Dagegen giebt die jodometrische Methode von Zulkowsky[1]), welche Crismer[2]) wenig abgeändert hat, nach Versuchen, welche Derselbe von Pelikan hat anstellen lassen, sehr gute Resultate. Die Ueberführung von Chromoxyd in Chromsäure kann in alkalischer Flüssigkeit entweder mit Kaliumpermanganat oder nach Kinnicut und Patterson mit Wasserstoffhyperoxyd bewirkt werden. Das *Baryumhyperoxyd* eignet sich auch als Aufschliefsungsmittel für andere Substanzen, und zwar besser als andere Baryumpräparate (Carbonat und Hydrat), z. B. für *chromhaltige Mineralien* (Kämmererit), *Schlacken*, *Bleigläser* und *Thone*. Indefs ist auf die wahrscheinlich in allen käuflichen Präparaten von Baryumhyperoxyd vorhandene Kieselsäure Rücksicht zu nehmen. — Ueber die Anwendung des Wasserstoffhyperoxyds in der Analyse hatte Derselbe in Gemeinschaft mit R. Jeller[3]) ebenfalls schon im Jahre 1887 Angaben gemacht. Die in einer Abhandlung von Jannasch und Mac Gregory[4]) über eine neue quantitative Trennung von Mangan und Zink enthaltene Angabe, dafs Carnot[5]) der Erste gewesen sei, welcher Mangansalze durch Wasserstoffhyperoxyd in *ammoniakalischer* Lösung fällte und so den Mangangehalt derselben quantitativ feststellte, ist dahin zu berichtigen, dafs bereits Hanofsky[6]) angegeben hatte, dafs Mangan aus ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd vollständig gefällt werde. Donath und Jeller (a. a. O.) haben später die Zusammensetzung und die Eigenschaften des dabei entstehenden Niederschlages fest-

1) JB. f. 1868, 877. — 2) JB. f. 1884, 1566. — 3) JB. f. 1887, 2428. — 4) Dieser JB., S. 2485 f. — 5) JB. f. 1889, 2395. — 6) JB. f. 1884, 1562.

gestellt. Die Angaben betreffs der Zusammensetzung sind dann von Carnot[1]) bestätigt worden. Dieselben haben ferner gefunden, dafs schon bei nur einmaliger Fällung der Manganniederschlag völlig zinkfrei war, weshalb Sie in einer Anmerkung eine Erklärung für die leichte Trennung von Zink und Mangan in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Wasserstoffhyperoxyd zu geben versucht haben. Aus diesen Gründen beansprucht Derselbe für Sich und Jeller die Priorität für die von Jannasch und Mac Gregory (l. c.) veröffentlichte Methode zur Trennung von *Mangan* und *Zink*. Er hebt aufserdem noch hervor, dafs auch für die von Diesen studirte Trennung des Mangans von *Nickel* und *Kobalt* die ersten Anhaltspunkte bereits in Seiner mit Jeller ausgeführten Arbeit enthalten seien. — Um *Zink*lösungen gleichzeitig von *Eisen* und *Mangan* zu befreien, soll man nach Demselben dem Ammoniak, welches zur Abscheidung des Eisens dient, etwas Wasserstoffhyperoxyd hinzusetzen. Der sich ergebende Niederschlag ist in Salzsäure wieder zu lösen und nochmals abzuscheiden. — Derselbe verwendet das Wasserstoffhyperoxyd auch zur Oxydation des *Eisenoxyduls* in saurer Lösung, da jenes ein sehr kräftiges Oxydationsmittel ist und sich ein Ueberschufs desselben durch Kochen sehr leicht entfernen läfst. — Nach dem Vorgange von Classen und Bauer[2]) bedient sich Derselbe jetzt des Wasserstoffhyperoxyds auch zur Oxydation des *Schwefelammoniums* in der Analyse, sowie zur Ueberführung von *Schwefelarsen* in Arsensäure. — In alkalischer Lösung wirkt das Wasserstoffhyperoxyd viel schwächer oxydirend als Brom oder Kaliumpermanganat, und nur etwa so stark wie Jod. Aus diesem Grunde dürfte es zum Abbau *organischer Verbindungen* in manchen Fällen geeigneter sein als das übermangansaure Kalium.

W. Feit und K. Kubierschky[3]) behandelten die Verwendung der *Bromsäure* in der *quantitativen Analyse*[4]) zu Oxydationszwecken. Die freie Säure oxydirt stärker als Chlor- und Jodsäure. Sie führt fein vertheilten Schwefel rasch und

---

[1]) JB. f. 1889, 2395. — [2]) JB. f. 1883, 1527. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 351. — [4]) Vgl. auch Kratschmer, JB. f. 1885, 1886.

vollständig in Schwefelsäure über, und zwar viel schneller als dies Chlorsäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Salpetersäure, Bromwasser und Wasserstoffhyperoxyd leisten. Die Säuren des Schwefels werden davon rasch zu Schwefelsäure, salpetrige Säure zu Salpetersäure, Eisenoxydulsalze zu Oxydsalzen oxydirt; viele organische Verbindungen von ihr quantitativ zu Kohlensäure und Wasser verbrannt (z. B. Oxalsäure), andere nur theilweise (Alkohol geht in Aldehyd über). Bei der Oxydation mit Bromsäure zerfällt diese nach der Gleichung: $2 HBrO_3 = H_2O + Br_2 + 5 O$. Da nun die Säure sehr leicht jodometrisch zu bestimmen ist, so läfst sich ihre Einwirkung auf oxydirbare Körper leicht verfolgen. In solchen Fällen, in welchen die Bestimmung der unzersetzten Bromsäure nicht thunlich sein sollte, ermittelt man das in Freiheit gesetzte Brom. Die zu untersuchenden Körper müssen frei sein von Halogenen. Die Bromsäure wurde in Form ihres Kaliumsalzes verwendet. Zur Einstellung der Lösung dieses Salzes diente eine etwa $^1/_{10}$-normale Auflösung von Natriumthiosulfat. Die Lösung jenes Salzes war von einer solchen Concentration, dafs 1 ccm derselben auf Zusatz von Jodkalium und Schwefelsäure so viel Jod lieferte, als 10 ccm der Thiosulfatlösung entsprach. Die Lösung enthielt also etwa 2 Proc. Bromsäure. Zu ihrer Herstellung löst man 30 g Kaliumbromat in etwa 30 ccm heifsen Wassers, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, kocht das dabei wegen des Bromidgehaltes des Bromates auftretende Brom fort, läfst erkalten und verdünnt zu 1 Liter. Zur Feststellung des Bromatgehaltes der Lösung wurde ein Theil derselben auf das Zehnfache verdünnt und 20 ccm des Productes mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt, um das auftretende freie Jod zu titriren. Die verdünnte Bromatlösung scheint sich sehr lange unzersetzt zu erhalten. Die Obigen haben mehrere Substanzen mit Hülfe von Bromat oxydirt, wobei in folgender Weise verfahren wurde. Ein gemessenes, mehr als hinreichendes Volum der Bromatlösung, welche überschüssige Schwefelsäure enthielt, wurde in einem Kölbchen mit der Lösung der zu oxydirenden Substanz langsam zum Sieden erhitzt und 5 Minuten darin erhalten, wonach abzukühlen, auf 200 ccm zu

verdünnen, ein aliquoter Theil mit Jodkalium und Schwefelsäure zu versetzen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zu titriren ist. — *Schwefelwasserstoff* wird durch Bromsäure glatt zu Schwefelsäure oxydirt, nach der Gleichung $5 H_2S + 8 HBrO_3 = 4 H_2O + 5 H_2SO_4 + 8 Br$. *Schwefelalkali*lösungen liefern beim Mischen mit der schwefelsauren Bromatlösung zunächst eine durch freien Schwefel getrübte Flüssigkeit, welche aber nach einigen Secunden klar wird. Ebenso verhalten sich die *Polysulfide*. — *Schweflige Säure* wird nach folgender Gleichung oxydirt: $5 H_2SO_3 + 2 HBrO_3 = H_2O + Br_2 + 5 H_2SO_4$. — Für *unterschweflige Säure* gilt die Gleichung: $5 H_2S_2O_3 + 8 HBrO_3 + H_2O = 10 H_2SO_4 + 8 Br$, wonach Schwefelsäure entsteht. — *Salpetrige Säure* wird nach der Gleichung $5 N_2O_3 + 4 HBrO_3 = 5 N_2O_5 + 2 H_2O + 4 Br$ zu Salpetersäure oxydirt. — Für die Oxydation des *Eisenoxyduls* zu Oxyd gilt die Gleichung: $10 FeO + 2 HBrO_3 = 5 Fe_2O_3 + H_2O + 2 Br$. In diesem Falle wurde die oxydirte Flüssigkeit nach Verjagen des Broms mit wenig überschüssiger Soda ausgefällt, zur Marke (200 ccm) aufgefüllt, sodann in einem Theile des Filtrates nach Säurezusatz die Bromsäure zurücktitrirt. — Oxalsäure wird durch Bromsäure nach der Gleichung $5 H_2C_2O_4 + 2 HBrO_3 = 10 CO_2 + 6 H_2O + 2 Br$ glatt in Kohlensäure und Wasser übergeführt.

A. Schwicker[1]) hat, ebenso wie Feit und Kubierschky[2]), über die Verwendung der *Bromsäure* (und auch der *Jodsäure*) in der *quantitativen Analyse* geschrieben. Während aber Diese die Oxydation in der Hitze vornehmen, operirt Er in der Kälte. Wenn somit ein Körper nur in der Hitze von Bromsäure vollkommen oxydirt wird, so ist die Methode von Feit und Kubierschky anzuwenden. Das Gleiche gilt, wenn nach der Oxydation von einem Niederschlage abfiltrirt werden mufs. — Jodsäure oxydirt nur träge und ist fast nur zur Bestimmung der *schwefligen Säure* verwendbar. Andere Substanzen (z. B. *salpetrige Säure*) oxydirt selbst stark concentrirte Jodsäure in der Kälte nicht mehr, während Bromsäure auch in starker Verdünnung

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 845. — [2]) Dieser JB., S. 2394.

ein brauchbares Oxydationsmittel ist. — Diese Säure wirkt im Sinne der Gleichung: $2 HBrO_3 = H_2O + Br_2 + O_5$ oxydirend. 2 Moleküle der Säure, welche ursprünglich bei der Zersetzung mit Jodkalium, nach der Gleichung $2 HBrO_3 = 10 HJ = 6 H_2O + 5 J_2 + Br_2$, 12 Atome freien Halogens geliefert haben würden, geben nach der Reduction nur noch 2 Atome freies Halogen. Der Abgang von 10 Atomen der letzteren entspricht jenen 5 Atomen Sauerstoff der Bromsäure, welche zur Oxydation der zu untersuchenden Substanz verbraucht werden. Kennt man die Menge Halogen, welche die unangegriffene Bromatlösung auf Zusatz von Jodkalium in Freiheit setzt, und jene, welche nach der Reduction auf Zusatz von Jodkalium frei geworden ist, welches in beiden Fällen mit Hülfe von Thiosulfatlösung zu erreichen st, so lassen sich aus den Differenzen der Resultate der beiden Titrirungen mit Thiosulfat die Mengen der zu bestimmenden Substanzen berechnen, da die Gröfse der Differenz dem zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffe und mithin auch der oxydirten Substanz äquivalent ist. Man bereitet hierfür zunächst durch Auflösen von Kaliumbromat (oder -dijodat) die Oxydationsflüssigkeit und bestimmt mit Natriumthiosulfat das Halogen, welches jene mit Jodkalium in schwefelsaurer Lösung in Freiheit setzt. Darauf wird zu einem gemessenen und mit Schwefelsäure versetzten Volume der Bromatlösung eine gemessene Menge der Lösung der zu oxydirenden Substanz gegeben, nach einiger Zeit Jodkalium hinzugefügt und mit Thiosulfat das bei der Reduction abgeschiedene nebst dem mit der unzersetzten Bromsäure durch Jodkalium erzeugte Halogen titrirt. Die in Cubikcentimetern der verwendeten Lösung ausgedrückte Differenz zwischen den Thiosulfatverbrauchen für gleiche Volume der nicht reducirten und der reducirten Bromatlösung dient nun zur Berechnung der von der oxydirten Substanz verbrauchten Sauerstoffmenge und weiter zu derjenigen der Menge von oxydirter Substanz. Derselbe hat Beispiele der Bestimmung von *schwefliger* und *salpetriger Säure* nach dieser Methode angeführt.

A. D. Tschirikow[1]) theilte in einer Abhandlung „Ueber den

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1891, 802.

Auszüge, welcher das Chrom in Form von Chromsäure enthält, dieses Metall zu bestimmen, kann die Gewichts- oder die Maſsanalyse dienen. In letzterem Falle säuert Er mit Schwefelsäure an und setzt eine gewogene Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammonium hinzu. Der Ueberschuſs an letzterem wird mit einer Normallösung von Kaliumdichromat ermittelt, wobei Ferricyankalium zur Erkennung des Endpunktes der Titrirung dient.

E. F. Smith und D. L. Wallace [1]) haben jetzt [2]) auch die Oxydation des *Kupferglanzes* (Cu_2S) durch den elektrischen Strom auszuführen vermocht [2]), indem Sie mehr Aetzkali anwendeten und den Strom längere Zeit einwirken lieſsen, als bei der Aufschlieſsung der anderen Sulfide [2]). Auf 0,1 g Kupferglanz kamen etwa 35 g Kalihydrat. Die Zersetzung wurde in einem Nickeltiegel von 2 Zoll Weite und $1^3/_4$ Zoll Höhe ausgeführt. Es wirkte während 40 Minuten ein Strom ein, welcher in der Minute ein Ampère Knallgas erzeugte; er wurde gegen das Ende der Operation für einige Minuten umgekehrt. Der Schwefel ging vollständig in Schwefelsäure über.

T. O'Connor Sloane [3]) machte einige Bemerkungen über die quantitative Trennung von *Metallen* auf elektrolytischem Wege.

E. F. Smith [4]) hat weiter [5]) über die *Elektrolyse* der Lösungen von *Metallphosphaten* in Gegenwart freier Phosphorsäure gearbeitet. — Es wurde zunächst die Trennung von *Cadmium* und *Mangan* studirt. Als das Gemisch aus 10 ccm einer Lösung von Cadmiumsulfat mit 0,2399 g Cadmium, 10 ccm einer solchen von Mangansulfat mit 0,1000 g Mangan, 20 ccm einer anderen von Dinatriumphosphat (spec. Gewicht 1,0358), 3 ccm Phosphorsäure von der Dichte 1,347 und 100 ccm Wasser durch einen Strom elektrolysirt wurde, welcher 10 ccm Knallgas in der Minute lieferte, war nach 12 Stunden alles Cadmium krystallinisch abgeschieden, und zwar frei von Mangan. — Aus einer Lösung

[1]) Ber. 1891, 2938. — [2]) JB. f. 1890, 2375. — [3]) Chem. News **64**, 83. — [4]) Am. Chem. J. **13**, 206. — [5]) JB. f. 1890, 2377.

von 0,2590 g Ammoniumplatinchlorid, welche nach Zusatz von 30 ccm der Phosphat- und 5 ccm der Phosphorsäurelösung auf 150 ccm verdünnt worden war, schlug ein Strom, welcher 0,2 bis 0,8 ccm Knallgas in der Minute entwickelte, das *Platin* auf Kupfer als zusammenhängenden Ueberzug nieder. — Eine Lösung, welche 0,1825 g *Palladium*, 20 ccm der Phosphatlösung, 5 ccm der Phosphorsäure und 125 ccm Wasser enthielt, lieferte bei der Zersetzung durch einen Strom, welcher 0,7 ccm Knallgas in der Minute gab, das Metall als dichte, zusammenhängende Schicht. Bei Gegenwart fremder Metalle gingen diese stets in das Palladium über oder aber letzteres fiel schwammig aus. — In ähnlicher Weise kann auch *Gold* bestimmt werden. Eine Trennung desselben von *Cadmium* gelang nicht, dagegen diejenige von *Zink* und *Kobalt*.

E. F. Smith und F. Muhr[1]) haben Untersuchungen über *elektrolytische* Trennungen von Metallen angestellt. In Cyankalium enthaltenden Flüssigkeiten gelang, unter den im Originale angegebenen Umständen, die Trennung des *Goldes* von *Palladium*, *Kupfer*, *Kobalt*; *Nickel*, *Zink* und *Platin*, des *Platins* von *Silber* und *Quecksilber*, nicht aber von *Cadmium*.

G. Vortmann[2]) theilte Einiges über *elektrolytische Bestimmungen* mit. Luckow[3]) hatte gezeigt, dafs Zink sich in Form von Amalgam sehr gut elektrolytisch abscheiden und bestimmen läfst. Vortmann gab nun an, dafs auch andere *Metalle* derart bestimmt werden können. Namentlich eignet sich die Methode für solche Metalle, welche sonst bei der Elektrolyse Schwierigkeiten bereiten. Da das *Quecksilber* sich leicht aus den verschiedenartigsten Lösungen elektrolytisch abscheiden läfst, so bietet seine Scheidung von den verschiedenen Metallen keine Schwierigkeiten dar. *Zink* bildet mit dem Platin eine nur schwer in Säuren lösliche Legirung, liefert dagegen aus oxalsaurer Lösung mit Quecksilbersalz ein sich gut absetzendes Amalgam, welches von der Platinschale mit Säure leicht abgelöst werden

---

1) Ber. 1891, 2175; Am. Chem. J. 13, 417; Chem. News 64, 81, 228. — 2) Chemikerzeit. 1891, 399 (Ausz.). — 3) JB. f. 1885, 1884.

kann. *Antimon*, welches nur in Mengen unter 0,2 g auf der Platinschale haften bleibt, kann in Gegenwart von Quecksilber sogar bis zu 1 g in gut anhaftendem Zustande niedergeschlagen werden, wenn dasselbe mit Hülfe von Schwefelnatrium und Natronlauge in Sulfosalz übergeführt wird. Bei *Blei* gelingt es nicht, das ausgeschiedene Metall vor Oxydation zu schützen. Dagegen ist das Amalgam luftbeständig und läfst sich ohne Schwierigkeiten wägen. *Silber* scheidet sich aus salpetersaurer Lösung sehr leicht pulverförmig aus. In Gegenwart von Quecksilbernitrat findet dagegen eine sehr gleichmäfsige Ausscheidung des Amalgams statt. Die resultirenden Amalgame sind bei höheren Gehalten an Quecksilber halbflüssig, bei geringen aber krystallinisch. Bei ihrer Abscheidung kann ein viel stärkerer Strom verwendet werden, als bei derjenigen der reinen Metalle.

C. Luckow[1]) hebt hervor, dafs Er Sein[2]) Verfahren zur leichteren elektrolytischen Ausfällung verschiedener *Metalle* aus sauren Lösungen in Form von Amalgamen nicht nur zur Abscheidung des Zinks empfohlen habe, sondern auch für verschiedene andere Metalle (z. B. Silber), ebenso wie dies neuerdings Vortmann[3]) gethan hat. Besondere Vortheile bietet das Verfahren bei der Elektrolyse von *Chlormetallen*, welche nach anderen Methoden, mit Ausnahme der Abscheidung des Zinns, sehr schwer auszuführen ist. Auch die Metalle, welche direct mit Quecksilber keine Amalgame bilden, z. B. *Eisen*, *Nickel*, *Kobalt*, werden nach der Methode leicht und vollständig als Amalgame abgeschieden. Sogar *Mangan* wird bei derselben theilweise als Amalgam gefällt. Zur Trennung des *Eisens* vom Zink und anderen Metallen ist die Methode nicht geeignet, dagegen zu derjenigen des *Zinns* vom *Antimon*.

G. Vortmann[4]) bemerkte zur vorstehenden Mittheilung, dafs Luckow weder früher[2]) noch jetzt[1]) Belege für die Anwendbarkeit der Methode auf andere *Metalle* als Zink beigebracht, auch nicht einmal gesagt habe, um welche Metalle es sich handelte und wie man zu verfahren habe.

[1]) Chemikerzeit. 1891, 740. — [2]) JB. f. 1885, 1884. — [3]) Dieser JB., S. 2401. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 1059.

G. Vortmann[1]) hat weiter[2]) über die elektrolytische Bestimmung von *Metallen* als Amalgame gearbeitet. Er wendet das Quecksilber nicht in metallischem Zustande, sondern in Form des Chlorides an. Statt des letzteren kann bei der Elektrolyse saurer Flüssigkeiten auch das reine gefällte Oxyd treten. Wenn man das Quecksilber gleichzeitig mit dem zu bestimmenden Metalle elektrolytisch ausfällt, so wird das Amalgam viel gleichmäfsiger, als wenn das erstere als Metall in die Platinschale gebracht wurde. Die Fällbarkeit des Quecksilbers aus allen Lösungen kommt der Bestimmung der Metalle als Amalgame sehr zu statten. Alle elektrolytisch erhaltenen Metallniederschläge werden zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schliefslich mit Aether gewaschen, worauf man die Schale in der flachen Hand erwärmt, durch leichtes Einblasen trocknet und nun im Exsiccator erkalten läfst. Zu Anfang der Elektrolyse wurde stets ein Strom verwendet, welcher 6 bis 8 ccm Knallgas in der Minute lieferte. Sobald (nach einigen Minuten) die Metalle sich abzuscheiden begannen, wurde der Strom soweit reducirt, dafs er nur 2 bis 3 ccm Knallgas in der Minute gab. Später brachte Er ihn ganz allmählich wieder auf die anfängliche Stärke zurück. — Derselbe ging sodann zur Beschreibung der Bestimmung des *Quecksilbers* über, und zwar unter Abscheidung aus Lösungen, welche Ammoniumoxalat, Ammoniak und weinsaures Ammonium, Schwefelnatrium und Aetznatron oder endlich Jodkalium enthielten. Stets resultirte das Quecksilber als fest auf dem Platin haftender Ueberzug. — Betreffs der Abscheidung des *Zinks* als Amalgam aus schwach schwefelsaurer Lösung bestätigt Derselbe die Angaben Luckow's[3]). Ein grofser Ueberschufs an Säure kann die Ausfällung völlig verhindern. Es ist daher besser, die Fällung des Zinks aus der Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes oder aus ammoniakalischer Flüssigkeit vorzunehmen. — Auf diese Weise wurde auch die elektrolytische Abscheidung des *Cadmiums* ausgeführt. —

[1]) Ber. 1891, 2749; Chem. News 64, 227, 241, 252. — [2]) Dieser JB., S. 2401, 2402. — [3]) JB. f. 1885, 1884.

Blei läfst sich in Form von Amalgam unter besonderen Umständen (in Gegenwart von Nitriten) aus saurer Lösung elektrolytisch abscheiden. Dabei wurde essigsaures Natrium hinzugesetzt. Es gelingt die Fällung des Bleies als Amalgam auch aus alkalischen Flüssigkeiten, welche Tartrate und Jodkalium enthalten; letzteres Verfahren ist jedoch weniger zur Bestimmung des Bleies als zur Trennung desselben von *Arsen* und *Zinn* geeignet. — Die elektrolytische Fällung des *Wismuths* als Amalgam gelingt am besten aus saurer (salzsaurer) Lösung in Gegenwart von Jodkalium oder von Alkohol. Liegen salpetersaure Lösungen vor, so setze man diesen Weinsäure hinzu. In Gegenwart der letzteren können auch ammoniakalische Wismuthlösungen elektrolysirt werden, wenn es sich lediglich um die Trennung dieses Metalles von anderen (*Zinn*, *Antimon* und *Arsen*) handelt. — Die elektrolytische Bestimmung des *Antimons* durch Abscheidung als Amalgam erfordert die vorhergehende Ueberführung des ersteren in das Pentoxyd (mit Hülfe von Bromwasser), worauf man Natronlauge und Schwefelnatriumlösung hinzufügt. Die Methode eignet sich auch zur Trennung des Antimons von *Zinn* in Form des Oxydes. Aus einer tartrathaltigen ammoniakalischen Lösung wird das Antimon durch den galvanischen Strom nicht abgeschieden; diese Thatsache wird sich wahrscheinlich zur Trennung desselben von *Blei*, *Quecksilber*, *Wismuth* u. s. w. verwerthen lassen. — Die Versuche, das *Arsen* elektrolytisch als Amalgam quantitativ auszufällen, sind fehlgeschlagen.

W. Gibbs [1]) bemerkte zu den Mittheilungen von Vortmann [2]) und Luckow [3]) über die elektrolytische Bestimmung der *Metalle* als Amalgame, dafs Er bereits im Jahre 1883 die Anwendung einer Kathode aus Quecksilber für die elektrolytische Abscheidung von *Eisen*, *Kobalt*, *Nickel*, *Zink*, *Cadmium* und *Kupfer* vorgeschlagen habe. Namentlich kann Eisen aus einer schwefelsauren Lösung des Phosphates vollständig abgeschieden und derart von der Phosphorsäure getrennt werden.

---

1) Am. Chem. J. 13, 570. — 2) Dieser JB., S. 2401 f. — 3) JB. f. 1885, 1884; dieser JB., S. 2402.

C. Luckow[1]) hebt hervor, dafs Er[2]) bereits vor Vortmann[3]) gezeigt habe, dafs *Salpetersäure* oder *Nitrate* in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat durch den galvanischen Strom vollständig zu *Ammoniak* reducirt werden, wenn eine hinreichende Menge des Kupfersalzes zugegen ist. Nitrate werden nur dann vollkommen reducirt, wenn auf jedes Aequivalent vorhandener Salpetersäure mindestens zwei Aequivalente Schwefelsäure kommen. Die Salpetersäure ferner kann aus der Menge der in Freiheit verbliebenen Schwefelsäure bestimmt werden, deren zugesetzte Menge bekannt sein mufs, ebenso wie diejenige des Kupfersulfats, da dieses bei der Zersetzung in Kupfer und Schwefelsäure gespalten wird. Enthält die Flüssigkeit Chlormetalle, so müssen diese durch Lösungen von schwefelsaurem Silber bekannten Gehaltes zersetzt werden, bevor man elektrolysirt.

G. Vortmann[4]) bemerkt zu der vorstehenden Abhandlung, dafs Luckow[2]) damals nur über das qualitative Verhalten chemischer Verbindungen bei der Elektrolyse berichtet und keinen Beleg dafür geliefert habe, dafs die *Salpetersäure* wirklich vollkommen zu Ammoniak hierbei reducirt werde. Ferner habe Luckow damals nichts erwähnt über die Anwendung der Reaction zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.

Ch. A. Kohn[5]) verwendet die *Elektrolyse* auch zur *qualitativen Analyse.* Um einzelne *Metalle* dadurch sicher zu erkennen, werden die im Gange der qualitativen Analyse erhaltenen Niederschläge wieder aufgelöst und diese Lösungen elektrolysirt. So löst man das Schwefelantimon mit Kaliumsulfid, erwärmt die Flüssigkeit mit Wasserstoffhyperoxyd, um die Polysulfide zu zerstören, und elektrolysirt nun mit einem Strome, welcher in der Minute 1,5 bis 2 ccm Knallgas erzeugt. Es läfst sich dann noch 1 Thl. *Antimon* in 1500000 Thln. Lösung dadurch erkennen, dafs sich auf dem als Kathode dienenden Platinbleche ein Ueberzug bildet, aus dessen Lösung in etwas heifser Salzsäure Schwefel-

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 739. — [2]) JB. f. 1880, 1139. — [3]) JB. f. 1890, 2375. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 1059. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 327.

wasserstoff Schwefelantimon niederschlägt. *Quecksilber* wird aus salpetersaurer Lösung auf einer Platindrahtspirale in kleinen deutlichen Tröpfchen abgesetzt, welche bei der Berührung mit Jod rothes Jodid liefern. *Blei* läfst sich in Form von Hyperoxyd aus salpetersaurer Lösung auf der Anode oder im metallischen Zustande aus der Auflösung im oxalsauren Ammonium auf der Kathode niederschlagen. Durch Erwärmen mit Jod liefert es gelbes Jodid. *Kupfer* scheidet man aus salpetersaurer Lösung, *Gold* und *Silber* aus derjenigen der Chloride in Cyankaliumlösung elektrolytisch ab. — Organische Substanzen müssen in allen Fällen zuvor durch Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium zerstört werden. Nur im *Harne* gelingt die elektrolytische Abscheidung der Metalle direct auf Zusatz von Salpetersäure oder, im Falle des Bleies, auf Zusatz von oxalsaurem Ammonium.

G. A. Le Roy[1]) ist es gelungen, das *Eisen* von *Nickel* und *Kobalt* auf *elektrolytischem* Wege zu trennen. Wenn man nämlich eine schwefelsaure Lösung von Nickel, Kobalt, Mangan und Eisenoxyd mit möglichst wenig einer fixen organischen Säure (z. B. Citronensäure) und darauf mit einem grofsen Ueberschusse einer sehr stark ammoniakalischen, concentrirten Auflösung von Ammoniumsulfat versetzt, so bleibt das Eisenoxyd ebenfalls gelöst. Elektrolysirt man darauf die Flüssigkeit unter Anwendung von Platinelektroden und eines Stromes, welcher 300 ccm Knallgas in der Stunde liefert, so schlägt sich das Mangan als Hyperoxydhydrat am positiven Pole nieder, während Nickel, Kobalt und Eisen sich als Metalle am negativen Pole absetzen. Nimmt man nun die negative Elektrode heraus, spült sie ab, bringt sie in eine concentrirte ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Ammonium und setzt sie diesmal mit dem positiven Pole in Verbindung, während man am negativen Pole eine gewogene Platinelektrode befestigt, so werden unter der Wirkung eines Stromes, welcher 100 ccm Knallgas in der Stunde liefert, die Metalle wieder in Lösung gebracht. Später setzen sich Nickel

[1]) Compt. rend. 112, 722; Chem. News 63, 194.

und Kobalt quantitativ im metallischen Zustande am neuen negativen Pole ab, während das Eisen in Oxydhydrat verwandelt wird. Letzteres scheidet sich zum Theil am negativen Pole ab, zum Theil schwimmt es in der Flüssigkeit. Es resultirt frei von Nickel und Kobalt.

E. F. Smith und A. W. Mac Cauley[1]) haben gefunden, dafs bei sorgfältiger Regulirung des Stromes die *elektrolytische Trennung*[2]) des *Quecksilbers* vom *Kupfer* auch dann vollständig gelingt, wenn die Menge des letzteren gleich grofs oder selbst doppelt so grofs ist, als diejenige des Quecksilbers. Die Gegenwart von Zink, Nickel oder anderen Metallen beeinflufst die Resultate nicht.

Nach A. Joly und E. Leidié[3]) kann man das *Rhodium* sehr genau auf elektrolytischem Wege bestimmen, wenn von fremden Metallen nur diejenigen der Alkalien zugegen sind; man mache dabei die Flüssigkeit mit Salzsäure leicht sauer. Es sollten nicht mehr als 4 g Rhodium in einem Liter der zu elektrolysirenden Flüssigkeit enthalten sein. Die Anfangstemperatur betrug bei den von Denselben angestellten Versuchen 50 bis 60°, die Stromstärke 0,05 Ampère. Die Zersetzung wurde bei gewöhnlicher Temperatur und mit einem Strome von 0,1 Ampère beendigt. Die elektrolytische Abscheidung des Rhodiums gelang ferner aus einer Flüssigkeit, welche in 60 ccm 0,2356 g jenes Metalles und 3,6 g Schwefelsäure (H_2SO_4) enthielt, bei 48stündiger Operationsdauer. Auch aus salpetersauren Lösungen kann unter gewissen Bedingungen das Rhodium theilweise elektrolytisch abgeschieden werden, wenn nicht zu viel der Säure zugegen ist. Im entgegengesetzten Falle resultirt eine intensiv grüne Färbung der Flüssigkeit. Wenn man oxalsaure Lösungen von Rhodium elektrolysirt, so werden diese grün und setzen am positiven Pole eine tiefgrüne Masse ab, welche von Salzsäure unter Chlorentwickelung aufgenommen wird, also ein *Rhodiumperoxyd* ist.

P. Mason[4]) machte Angaben über die Aufbewahrung von

---

[1]) Ber. 1891, 2936. — [2]) JB. f. 1889, 2421. — [3]) Compt. rend. 112, 793. — [4]) Chem. News 63, 70.

Vergleichsflüssigkeiten für die Bestimmungen des *Ammoniaks* nach Nefsler.

E. Hart und St. Croasdale[1]) verfahren folgendermaßen zur Controle des Wirkungswerthes der in der *Alkali-* und *Acidimetrie* dienenden Lösungen. Sie elektrolysiren reinen Kupfervitriol in wässeriger Lösung, wägen das abgeschiedene Kupfer und benutzen die entstandene Lösung von freier Schwefelsäure zur Feststellung der Stärke der Alkalilaugen. Mit den so controlirten Laugen werden dann die Säuren titrirt. Um das Leitungsvermögen der Kupfersulfatlösung zu erhöhen, setzen Sie derselben vor der Elektrolyse etwas Kalium- oder Natriumsulfat hinzu.

W. Bolton[2]) empfiehlt als neuen *Indicator* für *alkalimetrische Bestimmungen* im Fabrikbetriebe eine concentrirte Auflösung von Schwefel in einem Alkalisulfide. Sobald die zu untersuchende, siedende Flüssigkeit beim Titriren mit einer Säure eine Spur sauer geworden ist, wird die klare Lösung plötzlich und dauernd milchig trübe.

J. Seyffart[3]) hat über die Wirkung verschiedener *Indicatoren* beim Titriren alkalischer und saurer Flüssigkeiten geschrieben. Die untersuchten Indicatoren waren: *Methylorange*, *Lackmoïd*, *Lackmus*, *Rosolsäure*, *Corallin* und *Phenolphtaleïn*. — Beim Titriren von Normalsäuren gegen Normallaugen sind nur dann die verbrauchten Volume der beiden Flüssigkeiten einander absolut gleich, wenn Methylorange zur Anwendung kommt, während bei Gebrauch der anderen Indicatoren die Unsicherheit betreffs des Neutralpunktes zumeist mit der gröfseren Menge der verwendeten Normallösungen zunimmt. Diese Unsicherheit hängt von geringen Mengen an Carbonaten in den Laugen ab. Setzt man solche Laugen zur Säure, so tritt durch die Kohlensäure unmittelbar *nach* Erreichung des Neutralisationspunktes Bildung von Dicarbonat und dadurch Verzögerung des Farbenumschlages ein. Bei Zusatz der Säure zur Lauge erfolgt dagegen die Ent-

---

[1]) Chem. News 63, 93. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 492. — [3]) Chem. Centr. 1891a, 166.

stehung des Dicarbonates direct *vor* Erreichung des Neutralitätspunktes, weswegen die alkalische Reaction zu früh auftritt. Beim Titriren von Säure in Lauge in der Hitze ist der Einfluſs der Kohlensäure ein etwas stärkerer als in der Kälte, weniger dagegen beim Titriren von Lauge in Säure. Beim Titriren von kohlensaurem Kalium trat unter Anwendung von Lackmus, Rosolsäure, Corallin oder Phenolphtaleïn der erste Farbenumschlag in der Kälte nach Neutralisation von etwa der Hälfte des Kalis auf, also ungefähr bei völligem Uebergange des Mono- in Dicarbonat. Bei Anwendung von Lackmoïd oder Methylorange findet dagegen keine Zwischenreaction statt. Uebrigens wird beim Titriren von Mono- und Dicarbonat mit Säure unter Zusatz von Methylorange nach dem Auftreten und darauf folgenden Abkühlen etwas mehr Säure verbraucht, als beim Titriren in der Kälte. Die Differenz betrug beim Kalium-Monocarbonat 0,05 ccm und beim Dicarbonate 0,15 ccm. Derselbe bestätigt die Thatsache, daſs man unter Zusatz von Methylorange nicht in der Hitze titriren kann. Mit kohlensaurem und doppelt kohlensaurem Natrium oder Ammonium waren die Erscheinungen dieselben wie bei den Kaliumsalzen. Es ist jedoch zu bemerken, daſs Phenolphtaleïn mit doppelt kohlensaurem Ammonium auch in der Hitze nicht reagirt. Dieser Indicator wird, ebenso wie Rosolsäure und Corallin, von freiem Ammoniak lediglich blaſs rosa gefärbt. Bei dem Titriren von *Zuckersäften* würde das vorhandene Ammoniak daher ohne jede Wirkung bleiben, wenn die drei zuletzt genannten Indicatoren Verwendung fänden. Beim Titriren alkalischer und saurer Flüssigkeiten ist die Reihenfolge nach Güte der Indicatoren, wenn starke Säuren vorliegen, die folgende: Methylorange, Lackmoïd, Lackmus, Rosolsäure, Corallin, Phenolphtaleïn. Diese Folge kehrt sich um, wenn schwache Säuren ins Spiel kommen (z. B. Essigsäure).

O. Förster[1]) wies darauf hin, daſs man das *Lackmoïd* in tadelloser Beschaffenheit von C. A. F. Kahlbaum in Berlin beziehen könne. Neuerdings verwendet Er als sehr sicheren Indi-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 304 (Corresp.).

cator eine Lösung von 3 g des nach Seinen Angaben[1]) gereinigten Lackmoïds und 5 g *Naphtolgrün* in einer Mischung aus 700 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol. Das Naphtolgrün hat vor dem Malachitgrün den Vorzug, daſs es mit dem Lackmoïd keine Fällung giebt. Jenes Gemisch ertheilt neutralen und alkalischen Flüssigkeiten eine rein blaue, dagegen saueren eine zwiebelrothe Färbung.

A. Gawalowski[2]) fand, entgegen Hamilton's[3]) Aussage, daſs der *Hollunderbeersaft* in der *Maſsanalyse* nicht als Ersatz für *Lackmustinctur* oder *Phenolphtaleïn* dienen kann, und um so weniger diesen *Indicatoren* überlegen ist. Hamilton hatte vorgeschrieben, den Saft von „Sambucus canadensis“ mit $1/_2$ Vol. Alkohol zu fällen und zu filtriren. Nach Gawalowski geht die Farbe des Hollundersaftes bei Säurezusatz schlieſslich in Hellroth über. Wird nun Alkali hinzugefügt, so tritt unter allmählichem Umschlage zuerst eine granatrothe, dann eine violettrothe, bläulichrothe, bläulichgrüne und bei Alkaliüberschuſs eine grüne Färbung auf. Phenolphtaleïn ist zehnmal so empfindlich. Auch anderen Indicatoren steht die Fliedertinctur nach.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

Die Abhandlung von A. Gawalowski[4]) über eine neue Reaction für *Wasserstoffhyperoxyd*, welche dies vom *Ozon* unterscheidet, ist auch in eine andere Zeitschrift[5]) übergegangen.

G. Denigès[6]) bedient sich des *salzsauren m-Phenylendiamins* als Reagens auf *Wasserstoffhyperoxyd*. Wenn man für einige Minuten einen Tropfen einer 10 procentigen Lösung jenes Salzes mit einigen Tropfen Wasser und einem Tropfen Wasserstoffhyperoxyd kocht, so tritt eine kräftige carminrothe Färbung

---

[1]) JB. f. 1889, 2310; f. 1890, 2379. — [2]) Chem. Centr. 1890b, 497. — [3]) American Druggist. — [4]) JB. f. 1890, 2380. — [5]) Monit. scientif. [4] 5, 286. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 5, 293.

auf. Die Reaction ist sehr empfindlich und gestattet, weniger als 0,005 mg Wasserstoffhyperoxyd in einem Tropfen Wasser nachzuweisen. Sie tritt namentlich in verdünnten Flüssigkeiten sehr scharf auf. Durch die Gegenwart von Nitriten wird sie verdeckt. Man kann sie aber auch in diesem Falle erhalten, wenn man einige Tropfen der auf Wasserstoffhyperoxyd zu prüfenden Lösung, 1 bis 2 Tropfen der Phenylendiaminlösung und 1 ccm Ammoniakflüssigkeit einige Minuten lang kocht, wobei eine Blaufärbung auftritt. Auf Zusatz weniger Tropfen concentrirter Aetzalkalilösung geht diese in Roth über. — Die Lösung von *Molybdänsäure* in Schwefelsäure, welche nach Demselben [1]) gleichfalls zum Nachweise von Wasserstoffhyperoxyd dienen kann, soll man durch Versetzen einer frisch bereiteten 10 procentigen Auflösung von Ammoniummolybdat mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure darstellen. Die leicht blaue Färbung, welche dieses Reagens häufig nach kurzer Zeit spontan annimmt, schadet für den angeführten Zweck nichts, da beim Erhitzen für sich dasselbe wieder farblos wird. Setzt man nunmehr einige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd hinzu, so tritt die früher von Demselben beschriebene schön gelbe Färbung auf.

Nachdem Denigès [2]) gezeigt hatte, dafs *salzsaures m-Phenylendiamin* als Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd dienen kann, hat P. Cazeneuve [3]) sich jenes Körpers zum Nachweise des *activen Sauerstoffs* bedient. Das von Letzterem verwendete Reagens enthält 1 g des Salzes in 100 ccm Alkohol von 93 Proc. Der Lösung wurden 10 bis 20 Tropfen Ammoniakflüssigkeit (welcher Concentration?) hinzugefügt. An der Luft oder in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff nimmt das Reagens erst nach vielen Stunden eine leicht grünlichblaue Färbung an. Auf 300 Atmosphären zusammengeprefster Sauerstoff wirkt ebenfalls nicht ein, dagegen bewirkt der active Sauerstoff des *Platinmoors* oder der Thierkohle [4]) fast sofort eine kräftige indigoblaue Färbung. Es genügt, diese Körper mit dem Reagens einige Secunden zu

---

[1]) JB. f. 1890, 2381. — [2]) Dieser JB., oben. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 5, 855; Chem. Centr. 1891 b, 218. — [4]) Vgl. Cazeneuve, JB. f. 1890, 518.

schütteln und abzufiltriren, um eine blaue Flüssigkeit zu erhalten. Alle zum Entfärben dienenden Kohlenarten, wie *Thierkohle*, *Harzkohle*, *Mineralkohle* (aus bituminösen Schysten durch Verkohlen bei Luftabschlufs hergestellt) geben jene Reaction sehr schnell. Die mit Salzsäure ausgezogenen Kohlenarten (Thierkohle u. s. w.) wirken weniger gut. Von letzteren ist bekannt, dafs sie auch ein geringeres Entfärbungsvermögen haben als die nicht gewaschene Kohle. Es besteht somit eine directe Beziehung zwischen dem Entfärbungsvermögen der Kohlenarten und ihrem Gehalte an activem Sauerstoff. Es ist dieser letztere, welcher die Entfärbung bewirkt [1]). *Coaks* besitzen bekanntlich ebenfalls oxydirende Wirkung (Wasserreinigung durch Filtration über Coaks, wobei die organischen Stoffe zerstört werden) und sie färben jenes Reagens in Blau, aber schwächer als Thierkohle. *Holzkohle* färbt dasselbe nicht. Einige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd färben 10 ccm des letzteren in der Kälte in wenigen Minuten intensiv blau. Am energischsten wirkt Platinmoor auf das Reagens; ein Milligramm des ersteren genügt, um 10 ccm des letzteren zu bläuen. *Ozon* färbt das Reagens braun.

L. Crismer [2]) bemerkt zu obiger Methode von Denigès [3]) des Nachweises von *Wasserstoffhyperoxyd* mit Hülfe einer schwefelsauren Auflösung von molybdänsaurem Ammonium, dafs die betreffende Reaction bereits von Schönn [4]) und von Ihm selbst [5]) angegeben worden sei. Auch habe Baerwald [6]) die bei der Reaction entstehenden gelben Substanzen isolirt. Bei der Aufsuchung des Wasserstoffhyperoxyds mit schwefelsauren, salzsauren, salpetersauren oder essigsauren Lösungen von molybdänsaurem Ammonium könne man schwere Fehler begehen. So können z. B. Schwefelsäure und Salzsäure von einer gewissen Concentration, in Folge ihrer entwässernden Wirkung, die Condensation von organischen Producten bewirken und sich dabei gelb färben, auch ohne dafs Molybdänsäure zugegen wäre. Diese Beobach-

[1]) Vgl. Cazeneuve, JB. f. 1890, 518. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 6, 22. — [3]) JB. f. 1890, 2381; dieser JB., S. 2411. — [4]) JB. f. 1870, 937; siehe auch Werther, JB. f. 1861, 850. — [5]) Gazzette médicale de Liège 1888, 77. — [6]) JB. f. 1884, 413.

tung läfst sich mit einigen ätherischen Oelen machen. Schwefelsaure, salzsaure oder salpetersaure Lösungen von molybdänsaurem Ammonium werden durch die geringsten Mengen von Phosphor- oder Kieselsäure gelb gefärbt, so dafs die meisten *Trinkwässer* eine intensive Färbung liefern. Wenn man die Gegenwart oder die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd in organischen Producten mit Hülfe jenes Reagenses nachweisen will, so ergiebt sich mit schwefelsauren oder salzsauren Molybdatlösungen nicht selten eine Blaufärbung (Molybdänblau), namentlich beim Operiren in der Hitze und bei Anwesenheit von Körpern mit alkoholischer oder aldehydischer Function. Auch mit ätherischen Oelen geschieht es, mit Aether, Paraldehyd u. s. w. Man kann diese Fehlerquellen beseitigen, wenn man mit einer *citronensauren Lösung* von *molybdänsaurem Ammonium* arbeitet [1]). Man fügt zu der zu prüfenden Flüssigkeit 3 bis 4 ccm einer 10 procentigen Lösung von Ammoniummolybdat und einige Tropfen einer 25 procentigen Citronensäurelösung. Bei Gegenwart der geringsten Spuren von Wasserstoffhyperoxyd tritt eine Gelbfärbung auf. Noch 0,0001 g des letzteren in 400 ccm Wasser läfst sich derart nachweisen. Kiesel- und Phosphorsäure reagiren nicht mit der Lösung. Citronen-, Terpentin-, Campher-, Eucalyptusöl, welche beträchtliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd, sowie alle anderen Flüssigkeiten, welche letzteres enthalten, geben die Reaction. Die käuflichen Präparate von *Paraldehyd* enthalten, zu Folge der Reaction, fast sämmtlich erhebliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd.

L. L. de Koninck und Ad. Lecrenier [2]) bestimmen den nutzbaren *Sauerstoff* in *Superoxyden* mit Hülfe von Salzsäuregas, indem Sie das frei werdende Chlor nach Bunsen in Jodlösung eintreten lassen und das so in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natrium bestimmen. Zu Anfang und gegen das Ende der Zersetzung des Peroxyds wird Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Das Salzsäuregas läfst man in der Hitze auf das mit etwas Wasser übergossene Peroxyd einwirken. Nach

[1]) Vgl. Derselbe, a. a. O. — [2]) Chem. News 63, 280.

völliger Zersetzung des letzteren wird das überschüssige Salzsäuregas durch Kohlensäure vollständig ausgetrieben.

Nach L. L. de Koninck[1]) ist die von Wanklyn und Cooper[2]) beschriebene gasanalytische Methode zur Bestimmung des *Sauerstoffs* mit Hülfe von Stickoxyd unbrauchbar.

L. L. de Koninck[3]) bedient sich zur gasvolumetrischen Bestimmung des *Sauerstoffs* in *Gasgemischen* einer Auflösung von Eisenoxydulhydrat in einer alkalischen Auflösung von Weinsäure. Zur Herstellung des Reagenses löst Er 40 g Eisenvitriol, 30 g Seignettesalz nebst 60 g Aetzkali in je 100 ccm Wasser und vermischt die Flüssigkeiten in vorstehender Reihenfolge mit einander und zwar im Volumverhältnisse von 1 : 5 : 1. Die so erhaltene klare Mischung ist gelblich gefärbt und wird an der Luft grün. Sie absorbirt den Sauerstoff sehr schnell.

W. Kisch[4]) erkannte die Methode von L. W. Winkler[5]) zur Bestimmung des im *Wasser* gelösten *Sauerstoffs* als eine sehr brauchbare, da sie rasch ausführbar sei und sehr genaue Resultate liefere.

J. König[6]) schreibt die Thatsache, dafs Kisch[7]) bei der Bestimmung des im *Wasser* gelösten *Sauerstoffs* nach der Methode von Schützenberger und Risler richtigere, verhältnifsmäfsig höhere Zahlen gefunden hat als Er selbst und Krauch[8]), dem Umstande zu, dafs Er die Indigolösung aus sogenannter Indigocarminpaste, Kisch aber aus teigförmigem Indigotin hergestellt hatte. Beide Präparate sind von sehr unregelmäfsiger Beschaffenheit im Handel anzutreffen. — Dafs Tiemann[9]) nach der Schützenberger-Risler'schen[10]) Methode gleiche resp. annähernd gleiche Resultate erhalten hatte wie nach den Verfahren von Mohr und von Bunsen, führt König auf den Umstand zurück, dafs Jenem zufällig ein guter und gehaltreicher Indigocarmin zu Gebote gestanden habe.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 78. — [2]) JB. f. 1890, 2381. — [3]) Chem. News 64, 45. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 105. — [5]) JB. f. 1888, 2525; f. 1889, 154, 2322. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 108. — [7]) Diese Seite, oben. — [8]) JB. f. 1880, 1147. — [9]) Tiemann und Preufse, JB. f. 1879, 1027; Tiemann und Gärtner, Untersuchung des Wassers 1889, S. 303. — [10]) JB. f. 1873, 981.

G. Linossier[1]) hat einen neuen Procefs angegeben zur Bestimmung des im *Wasser* gelösten *Sauerstoffs.* Er läfst letzteren durch eine alkalische Lösung von *weinsaurem Eisenoxydul* absorbiren, welche man tropfenweise dem zu untersuchenden, mit etwas Phenosafranin gefärbten Wasser hinzusetzt. Sobald der freie Sauerstoff verschwunden ist, tritt bei weiterem Zusatz der Eisenoxydulsalzlösung Entfärbung der Flüssigkeit ein. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt. In eine unten mit Glashahn versehene Flasche von $^1/_2$ Liter Inhalt bringt man etwa 400 ccm Quecksilber, 20 ccm Natronlauge von 36° B., 20 ccm einer 20 procentigen Auflösung von Seignettesalz, ein oder zwei Tropfen einer alkoholischen Lösung von reinem Phenosafranin, und schliefslich füllt man die Flasche vollständig mit Wasser an. Dieselbe wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Bohrung die Ausflufsröhre einer Mohr'schen Bürette ragt, welche mit einer titrirten Ferrosulfatlösung gefüllt ist. Durch die andere Bohrung geht das Rohr eines mit Hahn versehenen Trichters. Das letztere ist bis zum Hahne mit dem zu untersuchenden Wasser angefüllt. Oeffnet man den am Boden der Flasche angebrachten Glashahn, so darf kein Quecksilber ausfliefsen. Dagegen geschieht dies, wenn man auch den Hahn der Bürette öffnet. Man läfst nun aus letzterer so lange von der Eisenlösung ausfliefsen, bis die Farbe des Safranins verschwunden ist, wobei natürlich eine entsprechende Menge Quecksilber abläuft. Sodann bringt man in den Trichter 50 ccm des zu untersuchenden Wassers, läfst dies in die Flasche eintreten, wobei das Trichterrohr bis zum Hahne angefüllt bleiben mufs. In Folge des Sauerstoffgehaltes des Wassers tritt die Rosafärbung von Neuem auf. Es wird nun so viel von der Eisenoxydulsalzlösung hinzugefügt, bis die Farbe wieder verschwindet. Der *Apparat* ist sofort für eine neue Bestimmung bereit, bei welcher man nur das fragliche Wasser einzuführen und die Eisenlösung zuzusetzen hat. Um den Titer der Eisenlösung gegenüber dem Sauerstoff festzustellen, führe man einen gleichen Ver-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 63.

such mit 50 ccm Wasser aus, welches längere Zeit mit Luft geschüttelt worden ist. Auf Grund der Löslichkeitstabellen des Sauerstoffs kann man den Gehalt solchen Wassers an letzterem finden, indem man die Temperatur und den Luftdruck berücksichtigt. Um die Eisenoxydulsalzlösung längere Zeit unverändert zu erhalten, soll man sie stark mit Schwefelsäure ansäuern und unter einer Oelschicht aufbewahren. Die von Ihm benutzte Lösung enthält im Liter etwa 3 g Eisenvitriol und 10 ccm Schwefelsäure. Nitrate und Nitrite üben keinerlei Einfluſs auf die Resultate dieser Methode aus. Von organischen Stoffen hindern nur die stark reducirenden (z. B. Glycose) die Ausführung der Bestimmung, nicht aber Urin, Albumin oder ein wässeriger Auszug von Ackererde.

B. Roozeboom[1]) hat Analysen des *Wassers* der *Nordsee* längs der Küste Hollands ausgeführt.

G. Frank[2]) hat über die *bacteriologische Wasseruntersuchung* eine Abhandlung geschrieben.

Ch. E. Cassal[3]) hat über die chemische Analyse und die Reinheit von *Wasser* geschrieben. Er hebt die Hinfälligkeit der gebräuchlichen chemischen und bacteriologischen Untersuchungsmethoden hervor, wenn es sich darum handelt, die Verwendbarkeit eines Wassers als *Trinkwasser* festzustellen.

E. Wagner[4]) bestimmt im *Wasser* den *Stickstoff* sämmtlicher Verbindungsformen mit Hülfe der Kjeldahl'schen Methode[5]). Zunächst führt Er den Nitrat- und Nitritstickstoff auf elektrolytischem Wege (Kupfer-Zinkelement) in schwefelsaurer Flüssigkeit in Ammoniak über, dampft dann auf 5 ccm ein (wie viel Wasser wurde verwendet? *B.*), behandelt den Rückstand mit einem Gemische von rauchender und concentrirter Schwefelsäure (4:6) und Kupferoxyd, macht nach vollendeter Zersetzung die Flüssigkeit mit einer alkalischen Seignettesalzlösung alkalisch, destillirt das Ammoniak ab und titrirt. Bei der Bestimmung

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 91. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 305; Chem. News 64, 147. — [3]) Chem. News 64, 249 (Corresp.). — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 370. — [5]) JB. f. 1883, 1585.

des *Ammoniaks* und des *Albuminoïdstickstoffs* empfiehlt sich eine vorherige Concentration des Wassers nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure.

Ch. Lepierre [1]) hat über die hydrotimetrische Analyse des *Wassers* gearbeitet. Die Seifenlösung stellt Er, wie Boutron und Boudet [2]), auf eine Flüssigkeit ein, welche 0,25 g geschmolzenes Chlorcalcium in 1 Liter destillirten Wassers enthält. Von dieser Lösung werden zu jedem Versuche 100 ccm verwendet. Die Seifenlösung ist so eingestellt, daſs 25 ccm derselben die 100 ccm der Chlorcalciumlösung zersetzen. Jeder Cubikcentimeter der ersteren entspricht somit 0,01 g Chlorcalcium in 1 Liter Wasser. Ein jeder hydrotimetrischer Grad entspricht somit den Centigrammen Kalksalz (als Chlorcalcium berechnet) in 1 Liter Wasser. Und jener Grad wird angegeben durch die Anzahl von Cubikcentimetern der für 100 ccm Wasser verbrauchten Seifenlösung. Zur Herstellung der letzteren löst Er 10 bis 11 g Seife aus Mandelöl, welche bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet worden ist, in 1 Liter Alkohol von 65 bis 70 Volumprocenten und stellt die Flüssigkeit auf die Chlorcalciumlösung ein, eventuell verdünnt Er sie mit Alkohol von 70°, bis sie obigen Titer zeigt. Diese Seifenlösung bleibt lange Zeit unverändert. Es sind 2 ccm derselben erforderlich, um in 100 ccm destillirten Wassers den bleibenden Schaum hervorzurufen, bisweilen auch 3 bis 3,5 ccm. Dieselbe wird einer Mohr'schen Bürette entnommen. Um nun die gesammte Härte eines gegebenen Wassers zu bestimmen, miſst man 100 ccm desselben ab und fügt von der Seifenlösung hinzu, bis ein bleibender Schaum sich ergiebt. Sollten sich Klumpen abscheiden, so ist das Wasser mit destillirtem in gemessenen Mengen zu verdünnen, bis die Seifenlösung nur noch eine Opalescenz bewirkt. Um den Gehalt eines Wassers an kohlensaurem Calcium, Kohlensäure und Magnesiumsalzen zu bestimmen, soll man dasselbe den vier von Boutron und Boudet angegebenen Processen unterziehen, nämlich die Härte bestimmen:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 299. — [2]) „Hydrotrimetrie", S. 28.

1) direct (Gesammthärte), 2) nach der Fällung des Calciums mit oxalsaurem Ammonium, 3) nach dem Aufkochen (bleibende Härte), 4) nach dem Aufkochen und den Niederschlägen des dabei nicht ausgefallenen Theiles des Calciums mit oxalsaurem Ammonium. Beim Aufkochen des Wassers bleiben im Liter etwa 0,03 g Calciumcarbonat gelöst, entsprechend 3,3 bis 3,5 ccm der Seifenlösung. Die Magnesiumsalze verhalten sich der letzteren gegenüber genau den Calciumsalzen entsprechend, wenn man die Molekulargewichte beider berücksichtigt.

W. C. Young[1]) hat von der Bestimmung aufgelöster *fester* und *flüchtiger Substanzen* im *Wasser* eine Abhandlung geschrieben.

M. Gröger[2]) schrieb über die Reinigung des für Dampfkessel bestimmten *Wassers*. Um die Härte des Wassers zu vermindern, können Aetznatron und Soda oder ersteres nebst Kalk dienen. Ohne zuvor eine Analyse des Wassers angestellt zu haben, kann man die Mengen der zur Fällung erforderlichen Reagentien erfahren, wenn man das erstere mit einem Ueberschusse derselben zusammenbringt und nach erfolgter Fällung den von diesem übrig gebliebenen Rest bestimmt.

L. L. de Koninck und E. Nihoul[3]) machten Mittheilungen über die quantitative Bestimmung der löslichen *Chloride*, *Bromide* und *Jodide* (der Alkalien). Ihre Methode ist auf das Verhalten des *Silberchromats* gegen lösliche Halogensalze gerichtet, welche letztere sich mit ersterem unter Bildung von Halogensilber und chromsaurem Salze umsetzen. Wenn man das Unlösliche abfiltrirt und die im Filtrate enthaltene Chromsäure bestimmt, so läfst sich aus der letzteren Menge diejenige des löslichen Haloïdsalzes berechnen, da die Menge des gebildeten löslichen Chromates sich zu derjenigen der Haloïdsalze molekular proportional verhält. Es dürfen die Halogene nicht an Metalle gebunden sein, welche mit Chromsäure unlösliche Salze bilden. Um in den Filtraten die letztere zu bestimmen, verwenden Dieselben eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium neben Jod-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 883. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 220. — [3]) Daselbst, S. 295.

kalium und in Gegenwart von Schwefelsäure. — Um das erforderliche reine *chromsaure Silber* zu gewinnen, wird eine Lösung von reinem, neutralem, chromsaurem Kalium in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat ausgefällt, das ausfallende Silberchromat durch Decantation gewaschen und im Dunkeln aufbewahrt. Das chromsaure Silber löst sich in 26 378 Thln. kalten Wassers und in 9116 Thln. Wasser von 70°. In sehr concentrirten Auflösungen von Kaliummono- und namentlich -dichromat ist es ebenfalls etwas löslich, nicht aber in den verdünnten Lösungen. Ferner haben Dieselben auch die Löslichkeit des Silberchromats in verdünnter Salpetersäure verschiedener Stärke bestimmt. Natriumacetat verringert diese Löslichkeit nur in schwachem Grade, woraus folgt, dafs Essigsäure nicht viel weniger chromsaures Silber auflöst, als dies Salpetersäure thut. Kaliumchromat und Natriumacetat fällen das chromsaure Silber aus seinen Auflösungen in Salpetersäure nur unvollständig. Dagegen wird aus der Lösung des Silberchromats in Nitraten durch eine verdünnte Auflösung von chromsaurem Kalium das erstere Chromat vollständig abgeschieden. — Was nun noch die Ausführung der Methode zur Bestimmung der *Halogene* anbelangt, so ist das Silberchromat im Ueberschusse anzuwenden. Die zu untersuchende Lösung mufs neutral sein, eventuell ist sie mit kohlensaurem Calcium oder Salpetersäure abzustumpfen. Bei der Titrirung der in Lösung übergegangenen Chromsäure resp. des Alkalichromates dürfen nicht zu grofse Mengen von Alkalisulfaten zugegen sein. Die Bestimmung dieses Chromates kann auch auf colorimetrischem Wege geschehen. Obige Methode ist auch geeignet zur Bestimmung des *Chlors* im *Trinkwasser.*

Ed. Nihoul[1]) hat versucht, die bekannte Methode zur Bestimmung von *Brom* oder *Jod* neben *Chlor* abzuändern, bei welchem Verfahren die Halogene zusammen mit Silbernitrat niedergeschlagen, die Fällungen gewogen und dann im Chlorstrome erhitzt werden, um aus der Gewichtsabnahme ihre Gehalte an Brom oder Jod abzuleiten. Er fand, dafs die Umwand-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 441.

lung von Brom- in Chlorsilber auch im Salzsäurestrome quantitativ vor sich geht, aber längere Zeit erfordert, als beim Arbeiten mit Chlorgas. Jodsilber läfst sich im Salzsäurestrome nur unvollständig in Chlorsilber überführen. Es ist daher rathsam, nach wie vor zu letzterem Zwecke sich des Chlorgases zu bedienen.

G. Denigès[1]) hat weitere[2]) Mittheilungen gemacht über den Nachweis des freien *Chlors* und über die Auffindung der *Chloride* in Gegenwart von Bromiden und Jodiden. Um freies Chlor zu identificiren, dient auch[2]) ein Reagens, welches man erhält durch Auflösen von 40 g *Phenol* und 5 ccm *Anilin* in 1 Liter Wasser. Wenn einige Cubikcentimeter des Productes nahe bis zum Sieden erhitzt und dann mit sehr kleinen Mengen eines Hypochlorites in stark alkalischer Lösung versetzt werden, so tritt sofort eine schöne blaue Färbung auf. Es läfst sich daher freies Chlor in Gasen leicht in der Art nachweisen, dafs man in diese einen in Natronlauge getauchten Glasstab hält und darauf letzteren in die Phenol-Anilinlösung bringt. Um Chloride in Salzgemischen aufzufinden, setze man das Chlor durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in Freiheit, halte einen mit Alkalilauge befeuchteten Glasstab in das Gas u. s. w. Zuvor müssen jedoch aus den Salzgemischen das Brom und das Jod durch Destillation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure abgeschieden worden sein. Die in einer wässerigen Anilinlösung durch Hypochlorit hervorgerufene Violettfärbung[2]) geht auf Zusatz von Phenolwasser ebenfalls in Blau über, namentlich in der Hitze. Die blaue Farbe ist sehr beständig; bei Zusatz von Säuren geht sie jedoch in Roth über. Um die in der vorigen und in dieser Abhandlung beschriebenen Reactionen zu erhalten, soll eine Natronlauge Verwendung finden, welche 30 bis 40 Proc. Aetznatron enthält, z. B. die Seifensiederlauge.

Th. Salzer[3]) findet, dafs die Prüfung des *Jods* auf *Chlor* und *Brom* nach den Angaben der Pharmacopoea Germanica zu falschen Schlüssen führen kann. Er empfiehlt 10 ccm der wässe-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 66. — [2]) JB. f. 1890, 2387. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 499.

rigen Lösung mit 1 ccm Ammoniak und 5 Tropfen Silbernitratlösung zu versetzen, sowie das Filtrat anzusäuern. — Es dürfte nothwendig sein, festzustellen, ob bei der Prüfung des Jods auf *Jodcyan* der Ersatz des früher vorgeschriebenen Natriumsulfits durch Thiosulfat den Zweck erfüllen kann. — Derselbe [1]) hat später hervorgehoben, dafs es bei der Prüfung von Jod auf Brom und Chlor sehr störend ist, dafs der mit Silberlösung und überschüssigem Ammoniak versetzte, wässerige Jodauszug meistens ein unklares Filtrat giebt. Man soll daher die wässerige Jodlösung mit überschüssiger Silberlösung tüchtig schütteln, decantiren, den Niederschlag mit einer Mischung von 1 ccm Ammoniaklösung und 9 ccm Wasser schütteln und dann die klar abgegossene oder filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigen. Bei Abwesenheit von Chlor oder Brom bleibt nunmehr die Flüssigkeit klar.

F. A. Gooch und C. G. Smith [2]) haben ein Verfahren zur Bestimmung der *Chlorate* angegeben, welches darauf gegründet ist, dafs beim Erhitzen eines Chlorates in saurer Lösung mit einer bekannten Menge Jodkalium, welche die zur Zersetzung des Chlorates erforderliche um etwas überragt, und mit überschüssiger Arsensäure die letztere erst dann freies Jod abscheiden macht, wenn das Chlorat vollständig zersetzt ist. Es dient daher die entstandene arsenige Säure als Mafs für die Menge des durch das Chlorat nicht zersetzten Jodkaliums [3]). Um die Bestimmung derart auszuführen, stellt man zunächst den wahren Gehalt einer etwa $^{1}/_{10}$-normalen Lösung von Jodkalium an letzterem fest, indem man ein gemessenes Volum dieser Flüssigkeit mit einer Lösung von etwa 2 g Monokaliumarseniat, 20 ccm mit 1 Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure und Wasser auf etwas mehr als 100 ccm bringt, zu etwa 35 ccm einkocht (im Erlenmeyer'schen Kolben) und nun mit Jodlösung in der früher [3]) angegebenen Weise titrirt. Das zur Oxydation der gebildeten arsenigen Säure erforderliche Jod ist der Menge des in der

---

1) Chem. Centr. 1891 b, 889. — 2) Sill. Am. J. [3] 42, 220. — 3) Vgl. Gooch und Browning, JB. f. 1890, 2390.

abgemessenen Jodkaliumlösung vorhanden gewesenen gleich. Für die Bestimmung der Chlorate werden in den Erlenmeyer'schen Kolben vor dem Zusatze der Säure und des Arseniates abgewogene Mengen des zu untersuchenden Salzes gebracht, um dann wie vorstehend weiter zu verfahren. Die Menge des gegenwärtigen Jodkaliums soll mindestens das 8,5 fache derjenigen des Chlorates (Kaliumsalz) sein. Es liegen somit die Daten zur Berechnung vor.

C. Friedheim und H. Leo[1]) berichteten über die Bestimmung *freier Salzsäure* neben *sauren Phosphaten*. Nach Leo[2]) wird freie Salzsäure beim Schütteln mit pulverförmigem Calciumcarbonat neutralisirt, während saure Phosphate (RH_2PO_4) dabei unverändert bleiben. Wenn man somit ein Gemenge beider Körper vor und nach der Behandlung mit kohlensaurem Calcium titrirt, so läſst sich die Menge derselben berechnen. Die Einwände von Hoffmann und Wagner[3]) gegen das Princip dieser Methode sind hinfällig, wenn man die von Leo vorgeschriebenen Bedingungen einhält. In Lösungen gewisser Concentrationen wirken saure Phosphate zwar etwas auf Calciumcarbonat ein, aber bei schnellem Arbeiten und bei gewöhnlicher Temperatur bleibt dennoch die Acidität der Flüssigkeit unverändert. Beim Operiren mit concentrirteren Flüssigkeiten nimmt dagegen die Acidität der letzteren ab. Ebenso wie die Concentration hat die Zeitdauer der Versuche und namentlich die Temperatur Einfluſs auf das Resultat.

E. Hintz und H. Weber[4]) haben über die Analyse von technischem *Fluornatrium* berichtet. In einem Muster des letzteren fanden Sie Soda, Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor, Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen als Verunreinigungen vor. — Zur Bestimmung der *Kieselsäure* und des *Fluors* wurden 2 bis 3 g des Präparates in einer Platinschale in heiſsem Wasser gelöst, wonach Sie kohlensaures Ammonium hinzufügten und weiter erhitzten, indem die verdampfende Menge des letzteren ersetzt wurde. Die dabei ausfallende unreine Kieselsäure filtrirten

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 995. — [2]) JB. f. 1889, 2552. — [3]) JB. f. 1890, 2582. NB. Es handelt sich um eine Abhandlung A. Hoffmann's, welcher Wagner Versuche hat anstellen lassen. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 30.

Sie ab und wuschen sie mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Ammonium. Das Filtrat wurde mit etwas Soda und einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung in einer Platinschale erhitzt, bis alles Ammoniak entwichen war, der gewaschene Niederschlag von kieselsaurem Zink und Zinkoxydhydrat in Salpetersäure gelöst, diese Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit der gleichen Säure aufgenommen und die zurückbleibende Kieselsäure mit der obigen vereinigt. Die unreine Kieselsäure schmolzen Sie mit Soda, um sodann aus dem wässerigen Auszuge die Säure durch Verdampfen mit Salzsäure abzuscheiden und sie nach dem Waschen und Glühen zu wägen. In dem Filtrate vom kieselsauren Zink wurde das Fluor bestimmt, durch Ausfällen in der Hitze mit Chlorcalcium, Waschen des aus kohlensaurem Calcium und Fluorcalcium bestehenden Niederschlages, Glühen in einem Platintiegel, Uebergiefsen desselben in einer Platinschale mit stark verdünnter Essigsäure in geringem Ueberschusse, Verdampfen zur Trockne, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden war, Auslaugen mit heifsem Wasser, Waschen, Glühen und Wägen des erhaltenen Fluorcalciums. Dasselbe mufs frei von Gyps sein. — Um im Fluornatrium die *Schwefelsäure* und das *Chlor* zu bestimmen, wurden 20 g der Substanz in heifsem Wasser gelöst, sodann die erkaltete Flüssigkeit auf ein Liter gebracht, ohne sie vorher zu filtriren. Aus einem Theile der klar abgesetzten Lösung wurde in einer Platinschale, nach Verdünnung und Ansäuern mit Salzsäure, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mit Hülfe eines Platintrichters abfiltrirt, nach dem Waschen mit Soda geschmolzen, aus dem filtrirten, wässerigen Auszuge der Schmelze durch Ansäuern und Zusatz von Chlorbaryum die Schwefelsäure wiederum niedergeschlagen und, nach eventueller Wiederholung des Schmelzens u. s. w., das schwefelsaure Baryum gewogen. Dieses darf beim Verdampfen mit Schwefelsäure nichts an Gewicht verlieren. Aus einem anderen Theile jener Lösung fällten Sie in einer Platinschale, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, das Chlor mit Silbernitrat, sammelten und wuschen das Chlorsilber unter Benutzung eines Platintrichters, um es schliefslich zu

wägen. — Zur Bestimmung der *Kohlensäure* wurde die Substanz mit concentrirter Weinsäurelösung erhitzt und jene in bekannter Weise [1]) durch Natronkalk absorbiren lassen. — Um die *Basen* zu bestimmen, zersetzten Sie das Präparat durch Abrauchen mit Schwefelsäure vollständig und verarbeiteten den Rückstand in bekannter Weise weiter. — Das *Wasser* wurde durch Trocknen der Masse im Luftstrome und Auffangen in einer Chlorcalciumröhre ermittelt. — Um die Menge des beigemengten Sandes zu kennen, laugten Sie das Präparat mit Wasser aus, kochten den Rückstand mit einer Lösung von Soda und etwas Aetzkali, wuschen sodann unter Decantation, behandelten mit verdünnter Salzsäure, wuschen, glühten und wogen.

W. Hampe [2]) erachtet zum Auflösen von *Speise (Mörtel)*, *Fahlerz*, *Rothgiltigerz* u. s. w., sowie aller *Mineralien* und *Hüttenproducte*, welche *Arsen*, *Antimon* und eventuell auch *Zinn* enthalten, als am geeignetsten ein Gemisch von Salpetersäure und Weinsäure. Letztere ist zuvor sorgfältig auf Schwermetalle zu prüfen. Er behandelt 1 g der Rohmaterialien in der Wärme einige Stunden lang mit 10 g Weinsäure und etwa 30 ccm Salpetersäure. Sollten jene Schwefel enthalten, so wird der unlösliche Rückstand mit Schwefelkaliumlösung behandelt und diese Flüssigkeit mit der später zu erwähnenden Lösung der Sulfosalze von Arsen, Antimon und Zinn vereinigt. Die salpetersaure Lösung wird bei etwa 60° mit Schwefelwasserstoff gefällt, 12 Stunden stehen lassen, abermals mit dem Gase behandelt, filtrirt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelkalium ausgezogen und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Den dabei entstehenden Niederschlag löst man in einer frisch bereiteten Auflösung von Schwefelammonium, verdampft fast zur Trockne, oxydirt mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, setzt etwas Weinsäure und dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu, filtrirt und fällt mit Magnesiamixtur arsensaures Magnesium-Ammonium aus. Die Gegenwart von Zinn bleibt ohne Einfluſs auf diese Fällung.

---

[1]) Siehe Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. I., S. 449. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 443.

Das arsensaure Salz wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder niedergeschlagen, um etwa mitgefälltes weinsaures Magnesium zu beseitigen. Den Niederschlag löst Er wiederum in Salzsäure, fällt das Arsen mit Schwefelwasserstoff und versetzt das eingedampfte Filtrat mit Ammoniak nebst Natriumphosphat. Das ausgefallene phosphorsaure Magnesium-Ammonium wird in gewohnter Weise als Pyrophosphat zur Wägung gebracht. Aus den Filtraten von arsensaurem Magnesium-Ammonium werden Antimon und Zinn, nach dem Ansäuern, durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Der in Schwefelkalium unlösliche Theil jenes Schwefelwasserstoffniederschlages wird in gewohnter Weise untersucht. Aus dem Filtrate dieses Niederschlages fällt man nunmehr mit Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan und Zink, wäscht die gemischten Schwefelmetalle sehr gut aus und verarbeitet sie in üblicher Weise weiter. Sollte das Filtrat von der Schwefelammoniumfällung in Folge der Gegenwart von Nickel braun gefärbt sein, so ist es mit Essigsäure anzusäuern, um den erhaltenen Niederschlag mit dem vorigen zu vereinigen. — Um den *Schwefel* in Speise, Fahlerz u. s. w. zu bestimmen, wird 1 g des Materials mit 6 g Salpeter und 5 g trockener Sode gemischt, im Platintiegel mit Salpeter überdeckt und geschmolzen. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, leitet zur Abscheidung von Blei Kohlensäure ein, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser und etwas Salzsäure auf, fällt mit Chlorbaryum, wäscht und wägt das schwefelsaure Baryum.

F. P. Treadwell[1]) lieferte einen Beitrag zur quantitativen Bestimmung des *Schwefels*. Um letzteren in *unlöslichen Sulfiden* zu bestimmen, soll man diese mit überschüssigem Eisen (Ferrum reductum) von bekanntem Schwefelgehalte im trockenen Kohlensäurestrome 5 bis 10 Minuten lang zur dunkeln Rothgluth erhitzen und nach dem Erkalten das entstandene Eisensulfür mit Salzsäure zersetzen. Das Aufschliefsen der Sulfide wird in kleinen Tiegeln aus Glas oder Porcellan von 30 mm Höhe und 10 mm

[1]) Ber. 1891, 1937; Chem. News 64, 217.

Durchmesser ausgeführt. Das bei der Zersetzung des Schwefeleisens austretende Gas wird schliefslich durch Wasserstoff aus dem Apparate verdrängt. Den entstandenen Schwefelwasserstoff läfst man durch eine ammoniakalische, 2procentige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd streichen, säuert darauf diese mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser und Salzsäure auf, fällt die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum etc. und wägt das schwefelsaure Baryum. Von demselben ist das bei einem blinden Versuche erhaltene Baryumsulfat abzuziehen. — Bei Controlbestimmungen, welche Derselbe von E. Naef, Cerkez und E. Rieter in *Pyriten*, *Kupferkies* und *Bleiglanz* mit dieser und mit anderen Methoden hat ausführen lassen, ergab sich die Brauchbarkeit Seiner Methode. Das Gleiche fand Er bei der Analyse von *Arsentrisulfid*. *Baryumsulfat* wird ebenfalls durch das Eisen reducirt, allein es ist hier ein längeres Erhitzen erforderlich, um gröfsere Mengen des Sulfates zu reduciren, wie Versuche von Cerkez ergeben haben. Die Methode kann nicht dazu dienen, um nur den Schwefel der Sulfide in Pyriten und Kiesen zu ermitteln, da ja auch Sulfate reducirt werden; jedoch ist sie geeignet zur Bestimmung des gesammten Schwefels in geschwefelten Mineralien. Das erhaltene Baryumsulfat war stets rein. Man mufs die zur Absorption des Schwefelwasserstoffes vorgelegte Wasserstoffhyperoxydlösung nach dem Ansäuern verdampfen, um die Kieselsäure abzuscheiden, welche im käuflichen Wasserstoffhyperoxyd stets enthalten ist.

G. Denigès[1]) berichtete über den Nachweis von *schwefliger Säure* und über ein neues Verfahren, diese mikrochemisch zu charakterisiren. Wenn ein mit Chlorbaryumlösung und Chlor- oder Bromwasser oder Jodjodkaliumlösung benetzter Glasstab in eine Gasatmosphäre gehalten wird, in welcher schweflige Säure vorhanden ist, so bildet sich auf dem Stabe ein Beschlag von Baryumsulfat, welches unter dem Mikroskope in länglichen, viereckigen, vereinzelt oder in kreuzförmig über einander gelagerten Krystallen erscheint. Natürlich darf die Atmosphäre keine

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 887.

Schwefelsäuredämpfe enthalten, weil sonst Täuschungen vorkommen würden. — Besser ist ein Verfahren, welches die Bildung der Verbindungen [1]) von Metallsulfiten mit primären aromatischen Aminen benutzt. Besonders hierfür geeignet ist die Verbindung von *schwefligsaurem Cadmium* mit *Anilin*. Eine gesättigte Auflösung von Cadmiumnitrat wird dazu mit einer 2- bis 2,5 procentigen Anilinlösung versetzt. Vor dem Gebrauche ist die Mischung mit Essigsäure anzusäuern. Ein damit benetzter Glasstab wird in die auf schweflige Säure zu prüfende Atmosphäre gehalten; bei Gegenwart von schwefliger Säure bedeckt sich der Stab mit Krystallen, welche unter dem Mikroskope regelmäfsige, sechsseitige Blättchen vorstellen.

v. Reis [2]) gründet eine Methode zur schnellen Bestimmung der *Schwefelsäure* auf die Thatsache, dafs letztere aus siedender neutraler, metallfreier Flüssigkeit durch Baryumnitrat sofort als grobkörniges Baryumsulfat gefällt wird.

H. Lübcke [3]) hat die Methode von Baumann [4]) zur gasvolumetrischen Bestimmung der *Schwefelsäure* durch zahlreiche Versuche geprüft und eine Tabelle veröffentlicht, welche die Berechnung der bei 10 bis 25° Temperatur und 700 bis 770 mm Barometerstand erhaltenen Sauerstoffvolumina auf Schwefelsäure (SO_3) durch eine einfache Multiplication ermöglicht.

Th. Neilson [5]) hat ein neues Verfahren zur Bestimmung des *Schwefels* in der *Steinkohle* u. s. w. angegeben. Man soll hierfür 1 g *Coaks* mit 2 g Soda und 0,5 g kohlensaurem Mangan mischen, in einer flachen Platinschale 1 Stunde lang zur schwachen Rothgluth erhitzen, sodann schmelzen, ferner nach Zusatz von 20 ccm Salzsäure zur Trockne verdampfen, mit 5 ccm Salzsäure und Wasser aufnehmen, sowie nunmehr die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällen u. s. w. Neben dem Hauptversuche ist stets ein blinder Versuch unter genau den gleichen Bedingungen auszuführen.

---

[1]) Vgl. Derselbe, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris 1891. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 218. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 142. — [4]) Dieser JB., S. 2387. — [5]) Chem. News 63, 192.

J. Rothe[1]) stellte Untersuchungen an über die *Schwefelbestimmung* in *Kohlen* nach Eschka's[2]) Methode. Die Resultate der letzteren und der Sauer'schen[3]) stimmten sehr gut zu einander, wenn bei jener der Schwefelgehalt der Mischung aus Magnesia und Soda berücksichtigt worden war. — Um im *Asphalt* nach Eschka den Schwefel zu bestimmen, wurde ersterer (1 g) in Chloroform (2,5 ccm) gelöst, wonach Er ein Gemisch (3 g) aus 2 Thln. Magnesia und 1 Thle. Soda verwendete. — Die Schwefelbestimmung in Kohlen führt man am besten in Porcellantiegeln aus, welche in eine Muffel gestellt werden. Es wird alsdann die Verbrennung der Kohlen schon in 20 bis 30 Minuten beendigt.

G. Hattensaur[4]) lieferte einen Beitrag zur Bestimmung des *Schwefels* im *Eisen* und *Stahl*. Bei den von Ihm untersuchten Proben wurde durch Behandeln mit Salzsäure der gesammte Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt. In denselben Mustern hat Derselbe das *Kupfer* und nach verschiedenen Methoden auch *Phosphor* und *Silicium* bestimmt.

J. M. Wilson[5]) verwirft den Gebrauch von Natriumhyposulfit, wenn es sich darum handelt, die bei der Bestimmung des *Schwefels* im *Stahl* und *Roheisen* dienende Jodlösung einzustellen. Er benutzt vielmehr als Vergleichsobject einen Stahl, dessen Schwefelgehalt zuvor sehr genau festgestellt worden ist. Bei der Anwendung dieses Stahls und bei derjenigen des Untersuchungsobjectes wird in genau derselben Weise verfahren. Bei Anwendung des Jods wurden fast die gleichen Schwefelmengen gefunden wie beim Vorlegen von bromhaltiger Salzsäure.

C. A. Lobry de Bruyn[6]) hat Angaben gemacht über die Bestimmung des *Schwefels* im *Kupfer*. Wenn man nach Fresenius' Vorgange die Lösung des Metalls in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak möglichst abstumpft und dann mit Baryumnitrat versetzt, so fällt das Baryumsulfat nicht aus, auch wenn beträchtliche Mengen Schwefelsäure zugegen sind. Derselbe verfährt

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 498. — [2]) JB. f. 1874, 967. — [3]) JB. f. 1873, 908. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 521. — [5]) Chem. News **64**, 252. — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **10**, 125.

daher folgendermafsen. Er elektrolysirt die salpetersaure Lösung des Metalles (20 g), bis die Hauptmenge des Kupfers abgeschieden ist, verdampft sodann die Flüssigkeit, um den Ueberschufs an Salpetersäure zu verjagen, wobei man nicht mit Gas, sondern mit Benzin heizt, fällt den Rest des Kupfers auf elektrolytischem Wege und bestimmt nunmehr die Schwefelsäure.

G. Craig[1]) erhitzt frische *Hochofenschlacke*, behufs der Bestimmung des *Schwefels* darin, mit verdünnter Salzsäure und läfst das austretende Gas durch eine ammoniakalische Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd[2]) streichen. Dazu dient ein von Ihm beschriebener und abgebildeter *Apparat*, aus welchem vor Beginn des Versuches die Luft und am Schlusse die Zersetzungsproducte durch Leuchtgas vertrieben werden. Letzteres läfst man zuvor durch eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffhyperoxyd gehen. Schliefslich erfolgt die Fällung und Wägung des Schwefels in Form von Baryumsulfat. — Höhere *Sulfide*, wie z. B. *Pyrite*, lassen sich durch Erhitzen mit Zinkstaub in Monosulfide verwandeln, worauf sie nach obigem Processe untersucht werden können. Wenn das Erhitzen mit dem Zinkstaube zu lange fortgesetzt wird, so werden auch die eventuell gegenwärtigen *Sulfate* reducirt. Anstatt den bei der Zersetzung der Sulfide auftretenden Schwefelwasserstoff nach obigem Systeme in Schwefelsäure überzuführen, kann man ihn auch in einer Lösung von Aetznatron auffangen, diese mit überschüssigem Eisenchlorid versetzen, das Gemisch mit Salzsäure ansäuern und kochen, schliefslich in der Flüssigkeit das entstandene Eisenoxydulsalz, welches dem vorhanden gewesenen Schwefel entspricht, mit Kaliumdichromatlösung titriren.

B. Brauner[3]) hat Seine[4]) Angaben über die volumetrische Bestimmung des *Tellurs* fortgesetzt. Wenn man von den vier damals angegebenen Methoden diejenige unter Gebrauch von Kaliumpermanganat anwendet, so ist Folgendes zu bemerken.

---

[1]) Chem. News **64**, 266. — [2]) Derselbe, JB. f. 1882, 1266. — [3]) Chem. Soc. J. **59**, 58, 238; Monatsh. Chem. **12**, 29; Wien. Akad. Ber. **100** (IIb), 37. — [4]) JB. f. 1890, 2395.

Man nimmt die Titrirung am besten nicht in salzsaurer oder schwefelsaurer, sondern in alkalischer Flüssigkeit vor. Es erfolgt alsdann die Oxydation der *tellurigen Säure* im Sinne der folgenden Gleichung: $2\,KMnO_4 + 3\,TeO_2 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,TeO_3$. Man fügt zu der alkalischen Lösung des Tellurdioxydes $^1/_{10}$-normale Permanganatlösung bis zum deutlichen Vorwalten, versetzt mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und dann mit so viel $^1/_{10}$-Normaloxalsäure, dafs das Volum der letzteren etwa der Hälfte des zugesetzten Permanganats entspricht. Beim Erwärmen lösen sich die höheren Manganoxyde unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder auf, und man kann die letztere bei 60° in üblicher Weise mit Permanganat zu Ende titriren. Wenn das Tellurdioxyd in salzsaurer Lösung vorliegt, so kann man entweder die von Demselben früher (l. c.) erwähnte Zinnchlorürmethode anwenden oder aber folgendermafsen verfahren. Die Flüssigkeit wird mit etwas Schwefelsäure verdampft und der Rückstand schliefslich noch einige Zeit auf dem Sandbade erhitzt, um die letzten Spuren von Salzsäure auszutreiben. Dabei tritt ein Verlust von Tellurtetrachlorid durch Verflüchtigung nicht ein. Die wieder verdünnte Lösung wird mit reiner Natronlauge übersättigt und dann in obiger Weise mit Kaliumpermanganat titrirt. Nach Demselben ist die Methode zur Bestimmung des Tellurs mit Hülfe von Permanganat von allen bisher angegebenen die genaueste und am raschesten auszuführende.

L. F. Kebler[1]) hat Bemerkungen gemacht über die Bestimmung des *Stickstoffs* in *Nitraten* nach der Methode von Kjeldahl[2]). Er beobachtete, dafs beim Uebergiefsen einiger Nitrate enthaltender Materialien mit concentrirter Schwefelsäure Salpetersäure entwich, wenn der Zusatz nur langsam geschah. Beim schnellen Hinzufügen der Schwefelsäure fand dies dagegen nicht statt. Weiter fand Er relativ um so mehr Stickstoff, je weniger Substanz angewendet wurde. Der Zusatz von Kaliumpermanganat, Metalloxyden oder Metallen begünstigt die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak.

---

[1]) Chem. News 63, 302. — [2]) JB. f. 1883, 1585.

G. Mc Gowan[1]) bestimmt in Nitraten die *Salpetersäure* auf jodometrischem Wege nach einem Principe, welches de Koninck und Nihoul[2]) schon zuvor angewendet hatten. Indessen weichen die Einzelheiten der Ausführung in den beiden Fällen sehr von einander ab, was auch von dem benutzten *Apparate* gilt.

E. Fricke[3]) fand zur Bestimmung des *Stickstoffs* im *Salpeter* die Methode von Siewert[4]) als sehr geeignet, welche Er in folgender abgeänderter Form anwendet. Von einer 2procentigen Auflösung des Nitrates werden 50 ccm mit 50 ccm Wasser und 18 bis 20 g Aetzkali versetzt, nach der Auflösung des letzteren 75 ccm 96procentigen Alkohols, etwas Thierkohle und 10 bis 15 g Zink- oder Eisenstaub hinzugefügt und nun der Kolben mit einer 10 ccm Normalschwefelsäure enthaltenden Peligot'schen Röhre verbunden, welche letztere durch Eintauchen in Wasser kühl gehalten wird. Nach 3 bis 4 Stunden destillirt man den Alkohol ab, welcher das durch Reduction gebildete Ammoniak mit sich führt, um nun den Ueberschufs der Säure mit $^1/_4$-Normallauge zu titriren. Das Reductionsverfahren von Stutzer[5]) ist weniger zu empfehlen. Bei der Methode von Schmitt[6]), welche recht gute Resultate liefert, ist darauf zu achten, dafs beim Beginn der Destillation die Flüssigkeit nicht zu stark siede, da sonst leicht ein Theil derselben übersteigt. Als das beste der zum angeführten Zwecke angegebenen Verfahren empfiehlt Derselbe dasjenige von Ulsch[7]) wegen seiner Einfachheit und Genauigkeit. Letzteres eignet sich auch sehr gut für die Bestimmung der *Nitrate* im *Trinkwasser.*

Alberti und Hempel[8]) haben, in Gemeinschaft mit Ph. Löhr, die Methode von Ulsch[9]) zur Bestimmung des *Stickstoffs* der *Nitrate* einer eingehenden Prüfung unterworfen. Dieses Verfahren wurde dabei nur derart abgeändert, dafs die Mengen der Substanz, der Schwefelsäure und des Eisens verdoppelt wurden. Sie erhielten bei der Analyse von Kalium- und Natriumsalpeter,

---

[1]) Chem. Soc. J. 59, 530. — [2]) JB. f. 1890, 2399. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 239. — [4]) JB. f. 1863, 672. — [5]) JB. f. 1890, 2401. — [6]) Daselbst. — [7]) Daselbst, S. 2400. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 398; vgl. auch Fricke, diese Seite. — [9]) JB. f. 1890, 2400.

auch in Gegenwart gleicher Theile von Chlornatrium und Natriumsulfat sehr genaue Resultate, ebenso in Gemengen von Chilisalpeter mit stickstofffreiem Superphosphat. Gemische von letzterem mit Ammoniumsulfat und Chilisalpeter gaben bei der Methode die richtige Menge Nitratstickstoff, nachdem das fertig gebildete Ammoniak, dessen Menge ebenfalls richtig gefunden wurde, in Berücksichtigung gezogen worden war. Die Gegenwart von organischen Stickstoffverbindungen beeinflufste die Bestimmung des Nitratstickstoffs nach Ulsch's Methode nicht.

K. Ulsch[1]) erwiderte auf die Angriffe von Lunge[2]) gegen Sein[3]) Verfahren zur Bestimmung des *Stickstoffs* der *Nitrate.*

Derselbe[4]) behandelte ausführlich die „Ueberführung der freien *Salpetersäure* in Ammoniak durch nascirenden Wasserstoff, sowie die gasvolumetrische Bestimmung dieser Säure durch Wasserstoffdeficit". — Bereits im vorigen Jahre[5]) hatte Er über eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure durch Reduction der letzteren mit Eisen in Gegenwart von Schwefelsäure berichtet, und zwar mit durch Wasserstoff reducirtem Eisen. Hierbei tritt keine salpetrige Säure auf, was dagegen bei Anwendung von Zink der Fall sein würde, so dafs im ersteren Falle keine Stickstoffverluste sich ergeben. Erhöhte Temperatur beschleunigt die Reduction, ohne Nachtheile zu bedingen. Der Grund, warum Eisen besser den Zweck erreichen läfst als Zink, ist darin zu suchen, dafs bei Anwendung des ersteren der stark reducirende Eisenvitriol entsteht, während Zinksulfat gegen oxydirende Einflüsse indifferent ist. Bei der Reduction mit Eisen in schwefelsaurer Flüssigkeit geht die Salpetersäure quantitativ in Ammoniak über. Um bei Vornahme der Reduction in höherer Temperatur Verluste durch Spritzen oder Verdampfen von Salpetersäure zu vermeiden, soll man das Zersetzungsgefäfs mit einem Gummistopfen versehen, in welchem eine besondere *Condensationsvorrichtung* eingeführt ist. Letztere besteht aus

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 719. — [2]) Dieser JB., S. 2438. — [3]) JB. f. 1890, 2400. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 175. — [5]) JB. f. 1890, 2400.

einem gestreckt birnförmigen Gefäſse, welches oben ein schräg aufwärts gebogenes Rohrstück von etwa 6 mm Weite trägt und unten in ein schräg abgeschliffenes, eben so weites Rohr endigt. Dies ist etwas oberhalb des Stopfens auf einer Strecke von ungefähr 8 mm zu einer inneren Weite von höchstens 1 mm verengt. In den birnförmigen Behälter wird vor dem Aufsetzen auf den Reductionskolben destillirtes Wasser eingespritzt, welches alle bei der Gasentwickelung verstaubten Flüssigkeitsantheile und die Salpetersäure zurückhält, wenn die Reduction nicht gar zu stürmisch verläuft. Die Temperatur ist bei letzterer so zu regeln, daſs nach etwa 5 Minuten das Sieden beginnt. Nunmehr entfernt man die erhitzende Flamme, worauf der Inhalt der Birne sich rasch in den Entwickelungskolben entleert, erhitzt von Neuem, bringt wieder Wasser in die Birne, läſst etwa 3 Minuten lang schwach sieden, entfernt abermals die Flamme, worauf wiederum das Wasser aus dem Condensator in den Kolben flieſst, versetzt den Inhalt des letzteren mit überschüssiger Natronlauge und destillirt das Ammoniak ab. Bei letzterer Operation bedingt das überschüssige Eisen ein ruhiges Sieden. Die Reduction der Salpetersäure gelingt, wie schon in der vorigen Abhandlung mitgetheilt worden war, schwieriger in salzsaurer als in schwefelsaurer Lösung. In letzterem Falle stört ferner die Gegenwart selbst gröſserer Mengen von Chloriden den Verlauf der Reaction nicht. — Die gasvolumetrische Bestimmung der Salpetersäure nach Demselben ist auf folgendes Princip gegründet. Das Nitrat wird in Gegenwart von Schwefelsäure mit Eisen reducirt und der austretende Wasserstoff gemessen. Andererseits entwickelt man solchen aus dem gleichen Säurequantum, ohne Anwesenheit von Nitraten, und miſst gleichfalls sein Volum. Aus dem im ersteren Falle weniger gefundenen Volume des Gases läſst sich die Menge Nitrat ableiten. Die Wasserstoffentwickelung wird unter Anwendung von stark verkupfertem Eisen ausgeführt. Für Herstellung des letzteren eignet sich nicht das durch Wasserstoff reducirte Eisen des Handels, sehr gut aber das „Ferrum pulveratum“. Dasselbe muſs möglichst frei sein von Oxyd. Um es zu verkupfern, bringt man 3 g desselben in dem

unten zu erwähnenden Zersetzungskölbchen mit 20 ccm einer 10procentigen Kupfervitriollösung zusammen, erwärmt anfangs sehr gelinde unter fortwährendem Schütteln, giefst die schliefslich nicht mehr blaue Flüssigkeit ab und wäscht den Bodensatz zweimal rasch mit warmem Wasser. Nunmehr ist das Metall für die Anwendung bereit. Zum Auffangen des Wasserstoffs dient ein *Azotometer*, welches mit dem von Soxhlet[1]) angegebenen Rohraufsatze mit Glashahn versehen ist. Das *Zersetzungskölbchen*, dessen Kugel etwa 30 ccm fafst, trägt einen dreifach durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung geht ein kurzes Rohr, welches mit Hülfe eines engen Gummischlauches an das Azotometer angeschlossen wird, durch die zweite Bohrung ein Hahntrichter, dessen Rohr kurz unter dem Stopfen abgeschnitten ist, und durch die dritte endlich ein 3 mm weites Rohr, welches einerseits fast bis auf den Boden des Kölbchens reicht und andererseits ein Schlauchstück mit Quetschhahn trägt. Das Rohr des Hahntrichters ist unten stark verjüngt und derartig umgebogen, dafs die herauslaufende Flüssigkeit an dem Halse des Kolbens herabrinnen mufs. Bevor man nun ermittelt, wie viel Wasserstoff eine gegebene Menge Schwefelsäure zu liefern vermag, giefst man in den Hahntrichter 10 ccm Normalschwefelsäure, um sie in das Kölbchen fliefsen zu lassen, welches mit dem völlig mit Wasser angefüllten Azotometer in Verbindung steht und das verkupferte Eisen enthält. Der Hahn des Soxhlet'schen Aufsatzes ist dabei geöffnet, um die Luft entweichen zu lassen. Nach Einfliefsen der Säure spült man den Trichter zweimal mit etwa je 5 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure nach, wobei natürlich das Rohr bis zum Hahne gefüllt bleiben mufs, läfst möglichst viel Wasser aus dem Standrohre des Azotometers abfliefsen, schüttelt das Kölbchen, hält 1 Minute lang in 75° warmes Wasser, schüttelt gut durch, erhitzt nochmals 1 Minute und schüttelt bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Es ist jetzt die Luft im Apparate vollständig durch Wasserstoff ersetzt und das Eisen völlig oxydfrei. Nunmehr wird das Kölbchen in kaltem Wasser abgekühlt,

[1]) JB. f. 1877, 1096.

sodann genau auf die Zimmertemperatur gebracht, worauf man das Azotometerstandrohr wieder völlig anfüllt. Man öffnet nun den Quetschhahn des Entwickelungskölbchens, um den Inhalt ausfliefsen zu lassen, doch so, dafs das Glasrohr, welches den Quetschhahn trägt, noch eben ganz angefüllt bleibt, und bringt wieder auf Zimmertemperatur. Alsdann wird der Glashahn der Soxhlet'schen Vorrichtung geöffnet und das Azotometer auf den Nullpunkt eingestellt, um dann sofort den Hahn wieder zu schliefsen. Es ist nunmehr der Apparat für einen eigentlichen Versuch bereit. Für diesen bringt man 20 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure in den Hahntrichter, stellt das Wasser im Standrohre des Azotometers möglichst tief, läfst die Säure in das Kölbchen fliefsen, erwärmt letzteres wie oben und schüttelt zuletzt kräftig um, bis das Gasvolum im Mefsrohre nicht mehr wächst. Sodann bringt man das Kölbchen auf Lufttemperatur, stellt das Wasser in den beiden Röhren des Azotometers auf gleiche Höhe ein und liest das entwickelte Volum Wasserstoff ab, von welchem natürlich dasjenige (20 ccm) der zugesetzten Säure abzuziehen ist. Wenn man nun wieder das Wasser im Standrohre in die Höhe treibt, das Kölbchen entleert, dasselbe auf Lufttemperatur bringt und nun das Azotometer auf den Nullpunkt einstellt, so ist Alles für einen neuen Versuch bereit. Das Volum des Wasserstoffs wird auf 760 mm Barometerstand, 0° Temperatur und trockenen Zustand reducirt. Das aus 20 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure zu erhaltende Wasserstoffvolum sollte 22,34 ccm betragen. Statt dessen fand Derselbe im Mittel 22,11 ccm. Mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure ergab sich dasselbe Resultat. Wenn man sodann Nitrate mit Eisen in Gegenwart von Schwefelsäure reducirt, so ist zu bedenken, dafs hier aus verschiedenen Gründen weniger Wasserstoff auftritt, weil nämlich ein Theil der Säure durch das entstehende Ammoniak und ein anderer, ebenso grofser, durch die Base des Nitrates neutralisirt wird. Ein weiterer Theil der Schwefelsäure giebt ihren Wasserstoff her, um die Salpetersäure zu Ammoniak zu reduciren. Das gesammte derart resultirende Wasserstoffdeficit beträgt 10 Atome des letzteren für 1 Mol. Alkalinitrat, also 1,106 ccm Wasserstoff von 0° und unter 760 mm

Druck für jedes Milligramm Kaliumnitrat. Aus diesem Grunde ist die Methode sehr empfindlich. Bei Anwendung derselben auf bekannte Mengen von Kaliumnitrat (5 bis 15 mg) ergab sich stets fast genau das berechnete Wasserstoffdeficit und somit fast genau die wirklich vorhandene Menge Nitrat. Die Methode bietet ferner den Vorzug einer sehr raschen Ausführung dar, indem letztere nicht mehr als 3 Minuten beansprucht, wenn der Apparat einmal zugerichtet ist. Eine einzige Beschickung des Kölbchens mit verkupfertem Eisen reicht für 25 Nitratbestimmungen aus, wenn jedesmal nicht mehr als 10 mg Kaliumnitrat zur Anwendung gelangen. Bei der Zersetzung soll die Temperatur 75° nicht übersteigen, da schon bei 80° das Eisen deutlich Wasser zersetzt, wobei Wasserstoff auftritt und sich jedenfalls etwas Eisenoxyduloxydhydrat bildet. Es würde somit zu viel Wasserstoff und bei einem nachfolgenden Versuche um genau eben so viel zu wenig daran erhalten werden, weil das oxydirte Eisen eine entsprechende Menge Säure und Wasserstoff verbrauchen würde. Bei der Reduction der Nitrate darf die Schwefelsäure nicht durch Salzsäure ersetzt werden, da sonst die Ammoniakbildung eine sehr unvollständige bleibt. Auch die Anwesenheit gröfserer Mengen von Chloriden wirkt störend. — Die oben mitgetheilten Versuche mit Salz- und Schwefelsäure nebst verkupfertem Eisen, sowie andere in derselben Abhandlung angegebene Versuche mit platinirtem Eisen, sieht Derselbe als die Grundlage an für ein sicheres Verfahren zur Bestimmung von freien Säuren neben solchen Salzen, deren Verhalten gegen Indicatoren die gewöhnliche acidimetrische Titrirung ausschliefst. Natürlich dürfen Wasserstoff bindende Körper nicht zugegen sein, da ja der Säurewasserstoff gemessen werden soll.

O. Förster[1]) entgegnete auf Süllwald's[2]) Einwände gegen die von Ersterem empfohlene Methode[3]) zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *Nitraten*, dafs *Chilisalpeter* sich bei anhaltendem Schütteln in der *Sulfosalicylsäure* leicht auflöst, welche Operation nie mehr als 15 Minuten beansprucht, wenn man Schüttelapparate

[1]) Chemikerzeit. 1891, 76. — [2]) JB. f. 1890, 2399. — [3]) JB. f. 1889, 2343.

verwendet. Seine Behauptung bezüglich der Stickstoffverluste bei Anwendung von Phenolsulfosäure in Gegenwart von Chloriden hält Er in vollem Umfange aufrecht. — Süllwald[1]) erwiderte, dafs *Nitrate* sich in *Phenolsulfosäure* rascher und sicherer auflösen, als in Sulfosalicylsäure. Die Anwendung einer Schüttelmaschine erscheine Ihm unnöthig und unpraktisch. Bei Seiner Arbeitsweise habe Er bei Nitraten mit Chlorgehalten, wie sie im *Chilisalpeter* vorkommen, seither keine Stickstoffverluste beobachten können.

A. F. Holleman[2]) ist es nicht gelungen, nach der Schmitt'schen[3]) Methode zur Bestimmung des *Stickstoffs* der *Nitrate* so gute Resultate zu erhalten wie Dieser.

E. Boyer[4]) hat ein neues Verfahren angegeben zur Bestimmung des *Nitratstickstoffs* und des *Gesammtstickstoffs*, welches auf der Reduction der *Nitrate* zu Ammoniak durch Oxalate und Schwefel in Gegenwart von Natronkalk beruht. Um den Stickstoff im *Kali-* oder *Natronsalpeter* zu bestimmen, mische man 0,5 g derselben innig mit 50 g eines Gemisches aus 1 Thl. Schwefel, 2 Thln. oxalsaurem Calcium und 6 Thln. Natronkalk, bringe dann in eine Verbrennungsröhre von 55 cm Länge und 1,7 cm Weite zunächst 2 g oxalsaures Calcium, ferner 10 g Natronkalkpulver, darauf 10 g des Gemisches von Schwefel, Calciumoxalat und Natronkálk, danach das zu analysirende Nitratgemisch und endlich wieder 10 g Natronkalk. Die Verbrennung wird wie beim Arbeiten lediglich mit Natronkalk ausgeführt und erfordert 40 Minuten. Man fängt das entstehende Ammoniak in tirirter Schwefelsäure auf, verjagt durch Kochen den während der Verbrennung gebildeten Schwefelwasserstoff nebst der Kohlensäure, und titrirt mit Lauge zurück. Die Methode ergab für Kalium- und Natriumnitrat richtige Resultate. Auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitraten, Ammoniumsalzen und organischen stickstoffhaltigen Verbindungen wurden die richtigen Mengen an Stickstoff gefunden. Bei der Analyse darf auf 50 g des Reductionsgemisches

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 149. — [2]) Daselbst, S. 77. — [3]) JB. f. 1890, 2401. — [4]) Compt. rend. 113, 503.

nicht mehr als 0,5 g Nitrat oder 1 g eines Körpers kommen, welcher den Stickstoff in den drei genannten Formen enthält. Und im letzteren Falle soll nicht mehr als 0,5 g Nitrat zugegen sein.

G. Lunge[1]) hat verschiedene Methoden zur Bestimmung der *salpetrigen Säure* im *Natriumnitrit* auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Er erhielt richtige Werthe mit den von Ihm[2]), sowie von Kinnicut und Nef[3]) angegebenen Verfahren, welches letztere aber umständlicher ist. Die Methode von Feldhaus[4]) giebt entschieden zu niedrige und unregelmäfsige, die Sulfanilsäuremethode[5]) — und noch mehr das Anilinverfahren[4]) — aber unbedingt falsche Resultate. — Nach Demselben kann die Ulsch'sche[6]) Methode zur Bestimmung des *Stickstoffs* der *Nitrate* keine so genauen Ergebnisse liefern, wie Sein eigenes (nitrometrisches) Verfahren[7]).

Auch O. Reitmair und A. Stutzer[8]) haben mit dem Lunge'schen[2]) Verfahren brauchbarere und höhere Resultate bei der Bestimmung der *salpetrigen Säure* im *Natriumnitrit* erhalten, als nach der Methode von Feldhaus[4]).

W. P. Mason[9]) hat gefunden, dafs bei der *Carbazol*-Methode zum Nachweise von *Nitraten* im *Wasser*[10]) in der Kälte die Grünfärbung viel langsamer eintritt als in höherer Temperatur. Man müfste demnach vergleichende Prüfungen bei einer einheitlichen Temperatur vornehmen. Derselbe hält wenig von der Methode.

G. H. Bartram[11]) berichtete über eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der *Nitrate* im *Wasser* nach der *Phenolsulfosäure*-Methode[12]). Letztere Säure zersetzt sich rasch nach ihrer Darstellung, wie daraus hervorgeht, dafs Chloride, welche die Bestimmung nicht beeinflussen, wenn letztere mit der frisch hergestellten Phenolsulfosäure ausgeführt wird, ein Herabsinken der Resultate bedingen, sofern jene Säure einige Zeit aufbewahrt worden war.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 629. — [2]) JB. f. 1877, 1039. — [3]) JB. f. 1883, 1539. — [4]) Vgl. Boeckmann, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 2. Aufl., I., 427. — [5]) Vgl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., II, 131. — [6]) JB. f. 1890, 2400. — [7]) JB. f. 1888, 2616. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 666. — [9]) Chem. News 64, 197. — [10]) JB. f. 1888, 2526. — [11]) Chem. News 63, 228. — [12]) JB. f. 1885, 1909; f. 1889, 2343 f.

Die störende Wirkung des Chlors tritt schon scharf hervor, wenn seine Menge in einem gegebenen Wasser nur etwa viermal so grofs ist als diejenige des Nitratstickstoffs. Dagegen wurden genaue Resultate auch noch bei Gebrauch von 18 Monate alter Phenolsulfosäure erhalten, wenn das Wasser nicht viel mehr Chlor als Nitratstickstoff enthielt. Wenn man das letztere entfernt, so giebt auch alte Phenolsulfosäure brauchbare Resultate für den Nitratstickstoff.

A. Hazen und H. W. Clark [1]) haben Untersuchungen angestellt über die Bestimmung der *Nitrate* im *Wasser*, und zwar nach dem Phenolsulfosäure- [2]) wie nach dem Aluminiumverfahren [3]). — Die Genauigkeit der ersteren Methode wird beträchtlich erhöht, wenn man beim Eindampfen des Wassers Soda hinzusetzt, um Verlusten an Salpetersäure vorzubeugen, und gelbes Tageswasser durch Thonerde entfärbt. Die Gegenwart von Chlor kann die Ergebnisse stark herabsetzen, und zwar um so stärker, aber ohne Proportionalität, je mehr Chlor im Verhältnisse zu den Nitraten zugegen ist. Nach der Abscheidung des Chlors durch schwefelsaures Silber wurden die Resultate zwar höher, blieben aber doch noch ungenau. — Bei der zweiten Methode wird das Wasser mit Natronlauge gekocht, um das Ammoniak auszutreiben, und nach dem Erkalten mit Aluminium versetzt. Der nunmehr sich entwickelnde Wasserstoff reducirt die Nitrate und Nitrite zu Ammoniak. Zur Zurückhaltung des mitgerissenen Ammoniaks läfst man das Gas durch verdünnte Säure streichen. Nach vollendeter Reduction giebt man diese zum Wasser, macht alkalisch, destillirt und bestimmt im Destillate das Ammoniak nach Nefsler's Verfahren. Es wurde gefunden, dafs bei 30° eine bestimmte Menge Aluminium nur etwa halb so viel Nitrat reducirt als bei 20°, und dafs bei Temperaturen unter 20° die Reduction sehr langsam verläuft, da alsdann das Aluminium sich nur noch schwer auflöst. Nachdem Dieselben noch mannigfaltige weitere Beobachtungen über den Verlauf und über die Aus-

[1]) Chem. News 64, 121, 162. — [2]) JB. f. 1885, 1909 (Grandval und Lajoux); f. 1889, 2343 f. (Förster). — [3]) Vgl. Sutton, Volumetric Analysis, 5. Aufl., S. 364.

führung der Behandlung des Wassers mit Aluminium gegeben haben, beschrieben Sie die Art und Weise, nach welcher die Bestimmung der Nitrate im Wasser mit der Aluminiummethode auszuführen sei. Bei Gegenwart beträchtlicher Mengen stickstoffhaltiger organischer Stoffe wird bei dem Verfahren auch ein Theil des Stickstoffs der letzteren in Ammoniak übergeführt.

G. Harrow[1]) bedient sich zur raschen Bestimmung der Gesammtmenge der *Nitrate* und *Nitrite* im *Trinkwasser* des folgenden Verfahrens. Als Probeflüssigkeit dient eine Auflösung von 1 g α-Naphtylamin, 1 g Sulfanilsäure und 25 ccm concentrirter Salzsäure in etwa 200 ccm destillirten Wassers, welche mit etwas Thierkohle gekocht, filtrirt und zu 500 ccm aufgefüllt wird. Als Vergleichsflüssigkeiten verwendet man Lösungen von Nitraten, welche in 100000 Thln. resp. 1, 0,1 und 0,01 Thl. Stickstoff enthalten. Behufs Ausführung der Bestimmung bringt man je 50 ccm des zu untersuchenden Wassers und der drei Nitratlösungen von bekanntem Gehalte in verschiedene Bechergläser, welche auf einer weifsen Unterlage stehen, setzt je 10 ccm der Probeflüssigkeit hinzu, wobei in Gegenwart von Nitriten im Wasser sofort die rothe Färbung auftritt, und giebt nun in jedes Glas etwas Zinkstaub (7 bis 8 mg). Sind nur Nitrate zugegen, so tritt nunmehr die rothe Farbe auf, aus deren Intensität durch vergleichende colorimetrische Untersuchungen die Menge der in dem Wasser enthaltenen Nitrate abgeleitet werden kann. Bei Anwendung von zu viel Zinkstaub würde Entfärbung der Flüssigkeit eintreten. Die Resultate dieser auf die Griefs'sche Nitritreaction gegründeten Methode sind genaue.

J. Archarow[2]) läfst zur Bestimmung der *organischen Stoffe* in der *Luft* letztere durch mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung gefüllte *Apparate* streichen, welche auf etwa 43° erwärmt werden. Schliefslich wird das unzersetzt gebliebene Permanganat mit Oxalsäure zurücktitrirt. Die oxydirende Lösung soll etwa 0,026 mg Kaliumpermanganat im Liter enthalten.

Die bereits im vorigen Jahre besprochene Abhandlung von

---

[1]) Chem. Soc. J. 59, 320. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 887.

J. Stoklasa[1]) über die Bestimmung des *Wassers* in den *Superphosphaten* ist auch anderweitig[2]) erschienen.

D. Crispo[3]) theilte die Methode mit, welche in Belgien zur Bestimmung der in Wasser löslichen *Phosphorsäure* in *Superphosphaten* angewendet wird. Man verreibt 5 g der letzteren in einem kleinen Mörser zunächst trocken und danach mit etwas Wasser, um die harten Knöllchen zu zerkleinern, fügt mehr Wasser hinzu, mischt gut, läfst absitzen und decantirt durch ein Filter in einen $^1/_2$-Literkolben, wiederholt diese Operation mindestens noch zweimal, bringt schliefslich den gesammten Rückstand auf das Filter und wäscht dieses nach bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaction. Vor dem Auffüllen wird die Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Salpetersäure geklärt. Die *Bestimmung* der Phosphorsäure geschieht nach der Molybdänmethode.

V. Oliverì[4]) bestätigt Martinotti's[5]) Angaben betreffs der Unzuverlässigkeit der officiellen italienischen Methode zur Bestimmung der gesammten *Phosphorsäure* in *Mineraldüngern*, sofern es sich um eisenreiche Substanzen, z. B. um *Thomasschlacke*, handelt. Er selbst vermischt die letztere mit 3 Thln. Kaliumchlorat, setzt allmählich Salzsäure hinzu, um letzteres zu zersetzen, verdampft zur Trockne, nimmt mit rauchender Salpetersäure auf und verfährt dann weiter nach der italienischen Vorschrift.

G. Mancuso-Lima[6]) hat ein neues Verfahren angegeben zur Bestimmung der *Phosphorsäure* in *Thomasschlacken* und an Kieselsäure, Eisen, Aluminium und Mangan reichen Gemischen. Er übergiefst in einer Porcellanschale 2 g der fein gepulverten Schlacke mit 25 ccm durch $^1/_2$ Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure, läfst die erhaltene breiartige Masse einige Stunden stehen, fügt sodann lauwarmes Wasser hinzu, filtrirt und wäscht. Das Filtrat wird mit Kalkmilch alkalisch gemacht, sodann $^1/_2$ Stunde

---

[1]) JB. f. 1890, 2409. — [2]) Chem. News 63, 100, 114, 122. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 301. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 159 (Corresp.). — [5]) JB. f. 1890, 2408; vgl. auch Arth, JB. f. 1889, 2367. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 225.

lang im Wasserbade erhitzt, mit Salpetersäure bis zum Wiederauflösen des zuvor entstandenen Niederschlages versetzt und nach dem Erkalten eventuell filtrirt, worauf die Fällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium erfolgt. Durch vergleichende Bestimmung der Phosphorsäure in einem Gemische aus 5 g Natriumphosphat, 2 g Eisen, 2 g Mangan und 1 g Kaliumsilicat nach der officiellen italienischen Methode [1]), sowie nach den Verfahren von Martinotti [2]), Oliverì [3]) und Ihm selbst fand Derselbe, dafs die officielle italienische Vorschrift zu völlig unbrauchbaren, viel zu niedrigen Werthen führt, während Sein Verfahren nahezu die theoretischen Resultate lieferte. Die Methode von Oliverì ergab etwas zu hohe und diejenige Martinotti's noch etwas höhere Zahlen. Letzteres Verfahren hat Derselbe folgendermafsen leicht abgeändert. Man löst 2 g Schlacke in etwa 20 ccm concentrirter Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt wieder mit Salzsäure auf, bringt abermals zur Trockne, nimmt von Neuem mit der Säure auf, löst in siedendem Wasser und verdünnt auf 100 ccm. 50 ccm der Flüssigkeit werden mit 120 ccm Ammoniumcitratlösung versetzt und dann mit Ammoniaklösung auf 200 ccm gebracht. 100 ccm dieser Flüssigkeit, welche $^{1}/_{2}$ g Schlacke entsprechen, fällt man mit Magnesiamixtur.

D. Martelli [4]) macht auf das in den agriculturchemischen Versuchsstationen Deutschlands gebräuchliche Verfahren [5]) zur Bestimmung der *Phosphorsäure* in den *Thomasschlacken* aufmerksam, welches Er für viel einfacher und billiger erklärt als die Methoden von Martinotti [6]), Oliverì [7]) und Mancuso-Lima [8]).

V. Edwards [9]) hat bei der Bestimmung der *Phosphorsäure* in *Schlacken* höhere Ergebnisse erhalten, wenn Er die Schlacken nicht mit Königswasser, sondern mit concentrirter Schwefelsäure aufschlofs. Aus der filtrirten Auflösung wurde die Phosphorsäure direct mit Citrat-Magnesialösung und Ammoniak gefällt, um den

---

[1]) JB. f. 1890, 2408. — [2]) Daselbst. — [3]) Dieser JB., S. 2441. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 453. — [5]) Vgl. J. König, Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, Berlin (1891), S. 163, 178 bis 179. — [6]) JB. f. 1890, 2408. — [7]) Dieser JB., S. 2441. — [8]) Daselbst. — [9]) Chem. News 64, 275.

Niederschlag in verdünnter Salpetersäure zu lösen und nun mit Uranlösung zu titriren.

R. Jones[1]) hat die Glaser'sche[2]) Methode zur Bestimmung von *Eisenoxyd* und *Thonerde* in *Phosphaten* noch weiter[3]) verbessert. Die Anwendung einer so grofsen Menge concentrirter Schwefelsäure, wie sie Glaser vorschreibt, ist unnöthig und auch störend. Aufserdem wendet Jener zu wenig Substanz an. Jones verfährt daher folgendermafsen: 10 g Substanz werden mit Salz- und Salpetersäure gelöst, und auf 500 ccm Flüssigkeit gebracht. 50 ccm derselben dampft man auf etwa die Hälfte ein, fügt 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) zu der noch heifsen Lösung, rührt um, setzt 150 ccm Alkohol hinzu und läfst nach nochmaligem Umrühren mindestens 3 Stunden stehen. Darauf wird das ausgefallene schwefelsaure Calcium mit Alkohol völlig ausgewaschen, schwach geglüht und zur Bestimmung des *Calciums* gewogen. Aus dem Filtrate verjagt man den Alkohol, übersättigt schwach mit Ammoniak, erhitzt, bis alles von diesem wieder verjagt ist, da sonst dem Phosphatniederschlage Magnesia beigemengt sein würde, wäscht die Fällung mit einer sehr verdünnten, heifsen Auflösung von Ammoniumnitrat, glüht und wägt den Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd mit phosphorsaurer Thonerde. Aus dem Filtrate kann man das *Magnesium* durch Uebersättigen mit Ammoniak und 12 stündiges Stehenlassen als phosphorsaures Magnesium-Ammonium fällen. Zur Bestimmung der *Phosphorsäure*, *Schwefelsäure* und der etwa gegenwärtigen *Alkalien* dient die ursprüngliche Lösung. Wenn man die beiden Methoden von Glaser[2]) und Stutzer[4]) combinirt[5]), so dürfen keine organischen Substanzen zugegen sein.

K. Wohlrab[6]) bestreitet die Richtigkeit der Angabe Meyer's[7]), dafs bei der Glaser'schen[8]) Methode zur Bestimmung von *Eisenoxyd* und *Thonerde* in *Phosphaten* der Niederschlag der Phosphate jener beiden Oxyde magnesiumhaltig resultire.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 3. — [2]) JB. f. 1889, 2388. — [3]) JB. f. 1890, 2437. — [4]) Daselbst, S. 2436. — [5]) Daselbst, S. 2437. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 170. — [7]) JB. f. 1890, 2438. — [8]) JB. f. 1889, 2388.

Th. Meyer [1]) stimmt den obigen Aussagen Wohlrab's bei. Zur Abhandlung von Jones [2]) bemerkt Er, dafs man nicht, wie Dieser sagte, nach der Abscheidung der Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde bei der Glaser'schen Methode [3]) *alles* Ammoniak wieder verjagen müsse, sondern nur das *freie* Ammoniak, da sonst die Flüssigkeit sauer werde und Eisenthonerdephosphat wieder auflöse. Um sicher zu sein, dafs keine Magnesia mit letzterem ausfalle, solle man so lange kochen, bis die Flüssigkeit schwach sauer wird. Wenn man dagegen diese nur neutral werden läfst, so ist auch die Magnesia im Niederschlage enthalten.

J. H. Vogel [4]) hat Mittheilungen gemacht über die Bestimmung des *Calciums* in *Phosphaten* bei Anwendung der Glaser'schen [5]) Methode zur Ermittelung des Gehaltes der Phosphate an Eisenoxyd und Thonerde. Nur bei Innehaltung der von Jones [6]) gegebenen Vorschrift gelingt eine genaue Calciumbestimmung, nicht aber immer bei der Glaser'schen Arbeitsweise, da bei dieser bisweilen die Filtrate calciumhaltig bleiben. In Folge dessen würde bei der letztgenannten Methode in den Niederschlag der Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde Kalk übergehen können. — Will man auch *Eisenoxyd* und *Thonerde* bestimmen, so räth Derselbe, nach Jones' Vorgange die Glaser'sche mit der Stutzer'schen [7]) Methode zu combiniren und zwar folgendermafsen zu verfahren: zunächst das Calcium nach den Angaben von Jones abzuscheiden, das Filtrat nach Verjagen des Alkohols mit Ammoniak auszufällen, den Niederschlag sofort abzufiltriren, ihn wieder aufzulösen, ohne ihn gewaschen zu haben, und nun mit wenig Molybdänlösung die Phosphorsäure abzuscheiden. Aus dem Filtrate werden Eisenoxyd und Thonerde durch überschüssiges Ammoniak gefällt.

Derselbe [8]) lieferte Beiträge zur Analyse von *Phosphaten*. Bei dem Verfahren von Glaser [9]) zur Bestimmung von *Thon-*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 243. — [2]) Dieser JB., S. 2443. — [3]) JB. f. 1889, 2388. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 357. — [5]) JB. f. 1889, 2388. — [6]) Dieser JB., S. 2443. — [7]) JB. f. 1890, 2436. — [8]) Chemikerzeitung 1891, 495. — [9]) JB. f. 1889, 2388.

erde und *Eisenoxyd* in Phosphaten bleibt, wie schon Meyer[1]) hervorgehoben hatte, in dem Gemische von Alkohol, Wasser und Schwefelsäure bei der Trennung jener Oxyde vom Calciumoxyde schwefelsaures Magnesium gelöst. In Folge dessen kann später in den Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde auch Magnesia übergehen. Ist nur wenig von letzterer zugegen, so geht bei dem üblichen Verfahren, d. i. Ausfällen mit Ammoniak in der Siedehitze, Verjagen des Ueberschusses daran durch Kochen, sofortiges Filtriren, Auswaschen mit heifsem Wasser, die Magnesia nicht in den Phosphatniederschlag über. Wird genau nach Glaser's Angaben gearbeitet, so kann die Magnesiamenge etwa 3 bis $3^1/_2$ Proc. (auf MgO berechnet) und bei dem von Jones[2]) modificirten Verfahren bis zu 1,5 Proc. betragen, ohne dafs ein Ausfallen derselben mit dem Eisen-Thonerdephosphatniederschlage zu befürchten wäre, vorausgesetzt, dafs man das überschüssige Ammoniak durch Kochen wieder vertreibt. Demnach dürfte bei der Analyse von Rohphosphaten eine Mitfällung der Magnesia mit den Phosphaten meistens nicht zu befürchten sein. Wenn bei Gegenwart gröfserer Mengen von Magnesia solche mit dem Eisen-Thonerdephosphate einmal mit niedergefallen ist, so löst sich dieselbe beim Kochen bis zum völligen Verjagen des Ammoniaküberschusses nicht wieder auf, da phosphorsaures Magnesium-Ammonium in heifsem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Wenn die Menge der Phosphorsäure in einer Substanz nicht ausreichen sollte, um aufser dem Eisen und der Thonerde auch noch die Magnesia zu binden, so bleibt die letztere immer in Lösung, auch wenn sehr grofse Mengen derselben zugegen sind. Weiter zeigt Derselbe, wie falsch unter Umständen die Resultate werden können, wenn man einfach die Hälfte vom Niederschlage der Phosphate von Eisen und Thonerde als dem Eisenoxyde und der Thonerde entsprechend annimmt. Um die letzteren zu bestimmen, soll man die Glaser'sche mit der Stutzer'schen[3]) Methode verbinden, wie dies schon Jones[4]) empfohlen hatte. Die Art und Weise, wie dabei zu

[1]) JB. f. 1890, 2438. — [2]) Daselbst, S. 2437. — [3]) Daselbst, S. 2436. — [4]) Dieser JB., S. 2443.

verfahren sei, hat Derselbe ebenfalls angegeben. — Es folgen Angaben über die Bestimmung der *Magnesia* in Phosphaten, sowie über diejenige von Phosphorsäure und *Kalium* in der *Ackererde*.

M. A. v. Reis [1]) machte weitere [2]) Angaben über die Anwendung der *Schleudermaschine* bei der Bestimmung des *Phosphors* im *Stahl*. Er löst jetzt 3,5 g Stahl in 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,23, oxydirt mit übermangansaurem Kalium, reducirt dessen Ueberschufs mit Kaliumoxalat, kocht die Flüssigkeit mit 80 ccm einer Lösung von 160 g Ammoniumnitrat im Liter, läfst auf 95° erkalten und fällt mit 50 ccm Molybdänlösung. Es ergab sich, dafs bei diesem Verfahren das Volum der Niederschläge nicht im geraden Verhältnisse steht zu ihrem Phosphorgehalt, sondern dafs bei zunehmenden Phosphormengen das Volum in geringerem Grade zunimmt. Die Verringerung des Factors ist eine regelmäfsige. Um die Berechnung zu erleichtern, hat Derselbe eine Tabelle ausgearbeitet. Die nach dieser Methode gewonnenen Resultate stimmen völlig zu denjenigen der Gewichtsanalyse.

C. Reinhardt [3]) hat die Bestimmung des *Phosphors* im *Roheisen* mittelst einer (Brauns'schen) *Eimercentrifuge* besprochen. v. Reis [4]) hatte bei Erörterung der Beeinflussung des Volumens des Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammonium durch verschiedene Umstände den Einflufs der Fällungstemperatur und der Schleuderzeit unberücksichtigt gelassen. Es hat sich nun ergeben, dafs das Volum des Niederschlages um so gröfser wird, je höher die Fällungstemperatur ist und je kürzere Zeit man schleudert. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, arbeite man stets mit einem gleich grofsen Volum der Eisenlösung, setze immer das nämliche Volum Ammoniumnitratlösung hinzu, fälle stets bei derselben Temperatur mit einer constant bleibenden Menge Molybdänsäure, schüttele immer gleich lange und schleudere endlich bei einer ungefähr gleich bleiben-

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 168. — [2]) JB. f. 1890, 2412. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 410. — [4]) JB. f. 1890, 2412.

den Umdrehungsgeschwindigkeit eine gleiche Zeit lang. — Ferner bringt Er eine ausführliche Beschreibung des von Ihm zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen befolgten Verfahrens.

R. Namias[1]) gab eine Methode an zur colorimetrischen Bestimmung des *Phosphors* im *Eisen*. Das Princip des Verfahrens ist folgendes. *Phosphormolybdänsaures Ammonium* löst sich vollständig in einer heifsen Auflösung von Natriumthiosulfat, und zwar mit intensiv blauer Farbe. Wenn man nun die so erhaltene Lösung des Phosphormolybdates aus einer beliebigen Eisensorte mit derjenigen aus einem Eisen von bekanntem Phosphorgehalte vergleicht, so läfst sich aus der verschiedenen Farbenintensität der beiden Flüssigkeiten der Phosphorgehalt der zu untersuchenden Eisensorte ableiten. Was ferner die Ausführung des Verfahrens anlangt, so werden einerseits 5 g Stahl von bekanntem Phosphorgehalte und andererseits 1 g des zu untersuchenden Eisens in 10 ccm Salpetersäure von 20° B. gelöst, sodann durch Verdampfen mit 1 ccm Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden, der Rückstand in 3 ccm Salzsäure und 7 ccm Salpetersäure in der Wärme gelöst, ihm 50 ccm gewöhnliche Molybdänlösung hinzugefügt und $1^1/_2$ Stunden bei 50° beiseite gestellt. Die entstandenen Niederschläge werden abfiltrirt, mit 5 procentiger Salmiaklösung vollständig ausgewaschen und sammt den Filtern mit je 30 ccm einer 1,2 procentigen Thiosulfatlösung bis zur völligen Auflösung etwa $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Die blauen Flüssigkeiten bringt man auf 50 ccm und führt nun die colorimetrische Bestimmung aus.

E. E. Metz[2]) arbeitete über die densimetrische Bestimmung des *Phosphors* im *Roheisen*. Er brachte 5 g des letzteren unter Anwendung von Kaliumchlorat in Lösung, schied die Kieselsäure ab, verdünnte das Filtrat auf 500 ccm und verwendete je 50 ccm davon einerseits zur gewichtsanalytischen, andererseits zur densimetrischen Bestimmung. Bei der Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung wurden in den beiden Fällen genau die nämlichen Bedingungen beobachtet. Für die Gewichtsanalyse

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 163. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 200.

wurde das Ammoniumphosphordodekamolybdat nach völligem Absetzen abfiltrirt, mit 1 procentiger Salpetersäure gewaschen, getrocknet (Sandbad) und gewogen. Der Phosphorgehalt wurde unter der Annahme berechnet, dafs der Niederschlag 1,73 Proc. Phosphor enthalte. Zur Fällung für die densimetrische Bestimmung diente eine Art Scheidetrichter, welcher den Hahn am unteren Ende der Trichterröhre trug. Der ganze Apparat fafste etwa 200 bis 250 ccm, die Röhre ungefähr 2 ccm. Zu den 50 ccm Eisenlösung wurden 20 ccm concentrirter Ammoniaklösung und darauf tropfenweise concentrirte Salpetersäure bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages hinzugefügt, sodann 100 ccm gewöhnlicher, auf 60° erwärmter Molybdänlösung hinzugesetzt und tüchtig geschüttelt. Alsdann liefs Er den Niederschlag sich absetzen, wobei derselbe vollständig in die Röhre des Trichters sank. Nach Erreichung der Zimmertemperatur wurde mit der klaren, über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit ein zuvor gewogenes Pyknometer gefüllt und wieder gewogen, worauf Er dieses wieder entleerte und den gesammten Niederschlag hineinbrachte, um dann das Pyknometer mit der klaren Flüssigkeit aufzufüllen und abermals zu wägen. Zur Berechnung dient die Gleichung: $x = \frac{S}{S-s}(G-g)$, in welcher x das zu suchende absolute Gewicht des Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammonium, S dessen specifisches Gewicht (3,252), s das specifische Gewicht der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit, G das Gewicht des Pyknometers sammt Lösung und Niederschlag, endlich g das Gewicht des mit der Lösung allein angefüllten Pyknometers bedeutet. Es hat sich ergeben, dafs aus den so gefundenen Werthen von x sich nahezu die gleichen Werthe für den Phosphor berechnen, wie solche bei der gewichtsanalytischen Methode gefunden worden waren.

J. Thiele[1]) behandelte den Nachweis des *Arsens*. Man mache die Lösung mit Salzsäure stark sauer, setze *unterphos-*

[1]) Ann. Chem. 265, 55.

phorigsaures Natrium hinzu und erwärme einige Zeit im Wasserbade. Es fällt dann das Arsen als braunes bis schwarzes Pulver nieder, oder zum mindesten es tritt eine Bräunung der Flüssigkeit ein. Edle Metalle und Kupfer dürfen nicht zugegen sein. Antimon und Wismuth fallen nur aus concentrirten Lösungen aus. — Derselbe hat über den Nachweis des Arsens neben *Antimon* im Marsh'schen Apparate geschrieben. Wenn man eine salzsaure Lösung der beiden Elemente mit Eisen versetzt, so entweicht kein Antimonwasserstoff, sondern nur Arsenwasserstoff. Das verwendete Eisen soll möglichst schwefelfrei sein, weshalb man es zweckmäſsig auf galvanischem Wege herstellt. Wenn man beim Arbeiten mit Zink dieses platinirt, so wird der Arsennachweis weniger empfindlich. — Wenn saure *Arsensäure*lösungen mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt werden, so fällt ein schneller Strom des Gases nur Arsenpentasulfid, ein langsamer neben diesem auch Trisulfid aus. Wird aber in eine kalte, concentrirte, salzsaure Auflösung Schwefelwasserstoff in schnellem Strome eingeleitet, so fällt Pentasulfid neben Schwefel und Trisulfid aus. Wenn das einzuleitende Gas verdünnt wird (z. B. mit Wasserdampf), so fällt auch ein schneller Strom desselben das Arsen theilweise als Trisulfid aus.

Ch. R. Sanger[1]) berichtete über die quantitative Bestimmung des *Arsens* durch die Marsh'sche Methode, in besonderer Anwendung auf die Analyse von *Tapeten* und *Stoffen*. Man oxydirt die Stoffe mit einem Gemische von Schwefel- und Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und bringt das Filtrat in den Marsh'schen Apparat. Der entstehende Arsenspiegel wird mit einer Reihe von Spiegeln verglichen, die durch Lösungen von bekannten Arsengehalten erzeugt worden sind. Ist der Arsengehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit ein bedeutender, so wird nur ein Theil derselben verwendet.

J. Clark[2]) schrieb über eine directe Bestimmung des *Arsens* in *Mineralien*, *Metallen* u. s. w. Wenn Arsenverbindungen mit Eisenchlorid und concentrirter Salzsäure erhitzt werden, so

---

[1]) Am. Chem. J. 13, 431. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 444.

destillirt Arsentrichlorid über. Man kann somit im Destillate das Arsen durch Schwefelwasserstoff fällen und bestimmen. Das Verfahren eignet sich zur Ermittelung des Arsengehaltes in Sulfiden, Arseniden, in Zink, Eisen, Salzsäure u. s. w. — Um bei forensischen Untersuchungen das Arsen im *Speisebrei* zu bestimmen, isolirt man am besten dasselbe nach einer Methode von Reinsch durch Einbringen von Kupferplatten und destillirt dann letztere mit Eisenchlorid und Salzsäure. — Bei der Bestimmung des *Phosphors* im *Eisen* kann die Gegenwart des Arsens zu hohe Resultate zu Wege bringen, da ein Theil des letzteren mit dem phosphormolybdänsauren Ammonium und dem phosphorsauren Magnesium-Ammonium niederfällt.

E. Ludwig und J. Mauthner [1]) arbeiteten [2]) über das Vorkommen von *Arsen* in *Friedhofserden* im Hinblick auf die Frage des gerichtlich-chemischen Nachweises von *Arsenvergiftungen* durch Untersuchung ausgegrabener *Leichenreste.* Es gelang der Nachweis von Arsen in solchen Erden, ebenso wie derjenige des *Kupfers.* In den nach $8^1/_2$ Jahren exhumirten Leichenresten eines mit arseniger Säure vergifteten Individuums wurden noch erhebliche Mengen Arsen vorgefunden, dessen gröfster Theil direct durch siedendes Wasser ausgezogen werden konnte. Was die betreffende Kirchhofserde anlangt, so gab dieselbe das Arsen weder an heifses Wasser, noch an 0,2 procentige Ammoniaklösung ab, dagegen an verdünnte Säure. Weiter erörterten Dieselben die Frage, in wie weit das Vorkommen von Arsen, *Kupfer*, *Zinn* u. s. w., auch bei Ausschlufs des Verdachtes von Vergiftungen, auf menschliches Zuthun zurückgeführt werden könnte. Wie Dieselben noch hervorhoben, ist das Arsen der Kirchhofserden als in kaltem Wasser unlöslich befunden worden. Da aber auch das Vorkommen ammoniakhaltiger Wässer in jenen Erden zu berücksichtigen ist, welche eventuell etwas Arsen aufnehmen und anderswo hinführen könnten, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs Arsen einem Sarginhalte zugeführt

---

[1]) Separatabdruck aus der Wiener klin. Wochenschrift 1890, Nr. 36; vgl. JB. f. 1890, 2680. — [2]) Vgl. u. A. Schlagdenhauffen und Garnier, JB. f. 1885, 1857.

werde. Daher mufs, wenn in exhumirten Leichentheilen nur Spuren von Arsen sich antreffen lassen, eine umfassende Untersuchung der Friedhofserde vorgenommen werden, falls diese überhaupt arsenhaltig sein sollte.

F. A. Gooch und E. W. Danner[1]) schrieben über die Trennung von *Arsen* und *Antimon*. Sie fügen hierfür zur Lösung der Oxyde der beiden Elemente, deren Menge je 0,5 g nicht übersteigen soll, Jodkalium in etwas mehr als der äquivalenten Menge, setzen so viel starke Salzsäure hinzu, dafs das Volum von 100 ccm erreicht wird, leiten bis zur Sättigung und auch während der nachfolgenden Destillation Salzsäuregas ein, destilliren, bis nur noch 50 ccm oder etwas weniger hinterbleiben, wobei das Arsen entweicht. Um das Antimon zu bestimmen, kühlen Sie den Rückstand schnell ab, behandeln ihn mit überschüssiger schwefliger Säure und darauf mit Jod bis zur genauen Oxydation der letzteren, setzen auf je 0,2 g Antimonoxyd 1 g Weinsäure hinzu, neutralisiren nahezu mit Natronlauge und beendigen die Neutralisation mit Natriumdicarbonat. Schliefslich wird mit einer etwa $^1/_{10}$-normalen Jodlösung, welche auf Brechweinstein eingestellt ist, das Antimon titrirt.

M. Forbes[2]) berichtete über Reactionen des *Arsens* und *Antimons*. Läfst man *Arsen*- oder *Antimonwasserstoff* durch concentrirte Schwefelsäure bei 160 bis 180° streichen, so zersetzen sich jene theilweise, indem ein Metallspiegel auftritt und Arsen nebst Antimon von der Säure aufgenommen werden. Wenn man die im Marsh'schen Apparate erhaltenen Arsen- oder Antimonspiegel 5 Minuten lang heifsen Schwefelsäuredämpfen ausgesetzt hat, so erzeugt nunmehr Schwefelammonium deutlich die Sulfide beider Elemente. Beim Durchleiten eines Gemisches von Arsen- oder Antimon- und Schwefelwasserstoff durch siedende Schwefelsäure entstanden geringe Mengen von Arsen- oder Antimontrisulfid und schwefliger Säure. Wenn der Arsen- oder Antimonwasserstoff im Ueberschusse angewendet wurde, so trat

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 42, 308; Chem. News 64, 203. — [2]) Chem. News 64, 235 (Corresp.).

auch ein Metallspiegel auf. — Derselbe hat ferner Angaben gemacht über das Verhalten der Gemische von Schwefel- und Arsen- oder Antimonwasserstoff beim Erhitzen in der Marsh-schen Röhre.

J. Thiele[1]) hat von der Scheidung und Bestimmung des *Antimons* berichtet, und zwar in der Form des Metalles und des Pentasulfides. — Bei der Abscheidung des Antimons im metallischen Zustande[2]) fand Er, dafs das Auswaschen des letzteren grofse Schwierigkeiten darbietet, indem selbst bei Anwendung ausgekochten Wassers erhebliche Mengen von Antimon sich auflösen. Für die betreffenden Versuche war Derselbe vom reinen Antimonoxyd ausgegangen, welches Er aus dem Trichloride hergestellt hatte. Es ergab sich, dafs das Oxyd auch bei 220° noch etwas Wasser zurückhielt und dafs es bei höherer Temperatur sich theilweise höher oxydirte. Dagegen gelang das vollständige Trocknen, ohne Oxydation, als Er das Antimonoxyd im Kohlensäurestrome erhitzte, bis es eben gelb wurde. Das Wiederauflösen des metallischen Antimons läfst sich vermeiden, wenn man zur Reduction einen grofsen Ueberschufs von fein zerriebenem und im Wasserstoffstrome geglühtem, elektrolytisch abgeschiedenem Eisen anwendet und das Auswaschen im Wasserstoffstrome vornimmt. — Bei der Abscheidung des Antimons als Pentasulfid nach Bunsen's Verfahren[3]) resultirte dies stets trisulfidhaltig, wodurch die Ergebnisse zu niedrig ausfielen.

F. A. Gooch und H. W. Gruener[4]) gaben ein Verfahren an zur Bestimmung des *Antimons* und seiner Oxydationsstufen. Um zunächst das Trioxyd zu bestimmen, wird eine Menge des Antimonsalzes, welches nicht mehr Antimon enthalten soll, als 0,2 g des Trioxydes entspricht, in Anwesenheit von 1 g weinsaurem Natrium und überschüssigem Natriumdicarbonat mit einer Jodlösung titrirt. Diese ist auf Brechweinstein eingestellt. Sodann fügt man 4 g Weinsäure hinzu, neutralisirt erforderlichen

---

[1]) Ann. Chem. 263, 361. — [2]) Tookye, JB. f. 1862, 600; Attfield, JB. f. 1869, 915. — [3]) JB. f. 1878, 1050. — [4]) Sill. Am. J. [3] 42, 213.

Falles mit verdünnter Schwefelsäure, fügt noch 10 ccm der halbverdünnten Säure und hinreichend Jodkalium hinzu, verdünnt auf 100 ccm und kocht auf 50 ccm ein. Sollte nunmehr die Flüssigkeit gefärbt sein, so entfärbt man sie vorsichtig mit stark verdünnter schwefliger Säure, neutralisirt nahezu durch Natronlauge, setzt eine gesättigte Lösung von Natriumdicarbonat im Ueberschusse hinzu und titrirt nach dem Erkalten mit Jodlösung, wodurch man die Gesammtmenge des Antimons erfährt.

J. H. Long und H. E. Sauer[1]) haben Versuche angestellt über die Fällung des *Antimons* aus Lösungen des *Brechweinsteins* (*weinsauren Antimonoxyd-Kaliums*), und zwar durch Carbonate, Phosphate und Acetate. Wenn man bei niedriger Temperatur Auflösungen von Brechweinstein und Soda mit einander vermischt, so nimmt sofort das optische Drehungsvermögen stark ab, aber es erfolgt erst nach längerer Zeit eine Abscheidung. In der Siedehitze entsteht natürlich sofort ein Niederschlag, und die Menge des dabei ausfallenden Antimons hängt von derjenigen des zugesetzten Carbonates ab. Der dabei sich ergebende Niederschlag hat nach dem Trocknen bei 100° ungefähr die Zusammensetzung $Sb_2O_3 . H_2O$. Wenn die Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, so wird, selbst bei Gegenwart von überschüssiger Soda, das Antimon nur unvollständig niedergeschlagen. Die Menge des ausfallenden Metalloïds scheint nicht nur von derjenigen der zugesetzten Soda und von der Temperatur abzuhängen, sondern auch von der Art der Vermischung der beiden auf einander reagirenden Lösungen. Beim Ausfällen des Antimons in der Kälte entweicht keine Kohlensäure; je mehr Soda hinzugesetzt wird, um so mehr an ersterem fällt nieder. In der Siedehitze ist die Ausfällung eine viel vollständigere, ein Ueberschuſs von Soda löst aber wieder Antimonoxyd auf. — Essigsaures Natrium erzeugt in verdünnter Flüssigkeit nur langsam in der Kälte, schneller in der Hitze einen Niederschlag. Bei der Fällung in der Kälte ist die Abscheidung des Antimons eine sehr unvollständige. Ein groſser Ueberschuſs des Acetates bringt

---

[1]) Chem. News **63**, 269, 281.

wieder Antimon (Oxydhydrat?) in Lösung. Freie Essigsäure löst von diesem Hydrate nur wenig auf, wie dies auch eine Lösung von Natriumacetat in gelinder Wärme bewirkt. Bei den polarimetrischen Untersuchungen der in der Kälte dargestellten Gemische der Lösungen von Brechweinstein und Natriumacetat zeigte es sich, dafs das Drehungsvermögen bei Erhöhung der gegenwärtigen Menge des Acetates ständig abnahm. In der Hitze scheidet essigsaures Natrium aus einer Auflösung von Brechweinstein um so mehr Antimon ab, je mehr von dem Acetate angewendet wird. Es liefs sich in den Filtraten deutlich die Gegenwart von freier Essigsäure erkennen. — Die Ausfällung des Antimons aus Lösungen von Brechweinstein durch phosphorsaures Natrium in der Kälte erfordert noch längere Zeit als diejenige durch kohlensaures oder essigsaures Natrium. Auch hier nimmt das optische Drehungsvermögen der Flüssigkeiten auf Zusatz des Fällungsmittels stark ab. Bei der Ausfällung in der Siedehitze resultiren stark saure Filtrate, welche freie Phosphorsäure enthalten. Phosphate fällen viel mehr Antimon als die Acetate, beide aber weniger als die Carbonate. Ebenso fällt *Borax* das Antimon nur unvollständig aus. — Andere Salze von Sauerstoffsäuren — *Sulfate*, *Nitrate* und *Oxalate* — scheinen aus Brechweinsteinlösungen das Antimon nicht niederzuschlagen. In der Kälte fällen *unterphosphorigsaures* und *schwefligsaures Natrium* das Antimon nur sehr langsam aus, aber in der Hitze tritt rasch eine Umsetzung ein. Selbst *unterschwefligsaures Natrium* erzeugt in der Kälte erst nach einiger Zeit eine Ausfällung.

O. Hehner[1]) hat Versuche zur Bestimmung der *Borsäure* angestellt. Er räth, die Säure nach Rosenbladt[2]) mit Hülfe von Methylalkohol aus saurer Lösung abzudestilliren und das Destillat über gewogenen Mengen Dinatriumphosphat einzudampfen, schliefslich zu glühen. Dabei resultirt ein Gemenge von Natriummetaphosphat und saurem borsaurem Natrium (Borax), welches gewogen wird. Mit Hülfe von 1 Mol. Dinatriumphosphat kann

[1]) Chem. Centr. 1891b, 503; Ber. (Ausz.) 1891, 802. — [2]) JB. f. 1887, 2413.

man 2 Mol. Borsäure binden, und zwar auch bei Anwesenheit von Alkohol. Statt des Dinatriumphosphats kann man auch Borax verwenden. Borsäure kann auf alkalimetrischem Wege nicht bestimmt werden, da kein geeigneter Indicator bekannt ist; wenn dieselbe auf 100° erhitzt wird, so verflüchtigt sie sich langsam, aber vollständig. *Borsäureanhydrid* reagirt nur sehr schwach auf Curcumapapier, bei Zusatz einer Spur Mineralsäure tritt aber sofort die Reaction ein. Das Anhydrid löst sich als solches in Wasser und geht erst allmählich in das Hydrat über.

F. Parmentier[1]) hat über die Bestimmung kleiner Mengen *Borsäure* gearbeitet. Er fand solche in den meisten *Mineralwässern* des mittleren *Frankreichs*. Die von Ihm befolgte Methode beruht auf folgenden Thatsachen. Borsäure reagirt nicht auf *Helianthin*, welches durch Alkalien gelb gefärbt ist. Die Farbe des Lackmus wird durch Borsäure verändert, und zwar in charakteristischer Weise in dem Augenblicke, in welchem sich ein Borat gebildet hat, dessen Zusammensetzung je nach der angewendeten Base eine verschiedene ist. Mit Natronlauge findet der Umschlag statt, wenn das Diborat entstanden ist. Der käufliche Lackmusfarbstoff ist auch nach Anwendung der üblichen Methoden zur Reinigung nicht empfindlich genug für den vorliegenden Zweck. Weit besser eignet sich dazu das *Orceïn*. Um das Verhalten der Borsäure gegen die beiden Farbstoffe zur Bestimmung der ersteren in Salzgemischen verwerthen zu können, mufs die zu untersuchende Flüssigkeit, aufser der durch eine starke Säure frei gemachten Borsäure, nur solche Körper enthalten, welche auf Lackmus nicht einwirken, also Alkalisalze oder Salze alkalischer Erden. Um nun in Mineralwässern die Borsäure zu bestimmen, dampft man diese stark ein, wobei in Gegenwart genügender Mengen von Calciumcarbonat alle Borsäure niederfällt. Löst man den Niederschlag in Salzsäure und dampft bei niedriger Temperatur ein, so verflüchtigt sich keine Borsäure. Ebensowenig geschieht dies, wenn man den Verdampfungsrückstand

---

[1]) Compt. rend. 113, 41.

rasch auf 100° erhitzt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Man nimmt nunmehr mit etwas Salzsäure und Wasser auf, behandelt mit schwach ammoniakalisch gemachtem salpetersaurem Ammonium, um Eisen, Thonerde, Mangan, Arsen, Phosphorsäure abzuscheiden, macht das Filtrat mit Schwefel- oder Salzsäure deutlich sauer und theilt es in zwei genau gleiche Theile ein. In der einen Hälfte wird die Acidität mit kohlensäurefreier Natronlauge in Gegenwart von Helianthin bestimmt, in der anderen bei Anwesenheit von Orceïn. Aus der Differenz der beiden Resultate läßt sich die Menge der vorhandenen Borsäure ableiten.

Berthelot[1]) hat folgende Reaction des *Kohlenoxyds* angegeben. Letzteres reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte, wobei ein starker, schwarzer Niederschlag resultirt. Auch wässerige Lösungen von Kohlenoxyd rufen die Reduction hervor. Die Reaction ist äußerst empfindlich und findet auch in Gegenwart von viel Luft statt. Aus letzterem Grunde ist sie geeignet, um Spuren von Kohlenoxyd in einem großen Volum von Gasen anzuzeigen, welche natürlich keine anderweitigen reducirenden Bestandtheile enthalten dürfen.

G. Lunge und L. Marchlewski[2]) haben einen neuen *Apparat* construirt zur Bestimmung der *Kohlensäure*, namentlich der gebundenen, auf gasvolumetrischem Wege.

A. Lebedinzeff[3]) hat die Dalton-Pettenkofer'sche Methode zur Bestimmung der *Kohlensäure* in der *Luft* modificirt. Er schließt die zur Absorption des Gases dienende Barytlösung in Glaskapseln ein, welche in die betreffende Flasche gebracht werden, bevor man diese mit der zu untersuchenden Luft anfüllt. Die Berührung der Barytlösung mit Kautschuk während der Absorption der Kohlensäure wird vermieden. Die Titrirungen werden in zuvor mit kohlensäurefreier Luft angefüllten Gefäßen ausgeführt. — Derselbe beschrieb die zur Ausführung der Methode

---

[1]) Bull. soc. chim [3] 5, 569; Compt. rend. 112, 597; Ann. chim. phys. [6] 24, 132. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 229. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 267.

erforderlichen Vorrichtungen und Operationen. Endlich hat Er einige Kohlensäurebestimmungen in der Luft von *Odessa* und Umgegend ausgeführt, welche im Mittel 3,04 Volumina Kohlensäure auf 10000 Volumina Luft ergeben haben.

F. Tschaplowitz [1]) arbeitete über die Bestimmung der *Kohlensäure* in *Aschen* u. s. w. Das Zersetzungsgefäfs hierfür trägt einerseits einen Hahntrichter zum Eingiefsen der Säure (verdünnter Schwefelsäure) und andererseits das Entwickelungsrohr. Das Gefäfs mufs grofs genug sein, um noch so viel Wasser (ausgekochtes) aufnehmen zu können, dafs bei Vorhandensein von Kalk in der Substanz der sich bildende Gyps gelöst bleibt. Die abgewogene Menge Substanz soll 40 bis 80 mg Kohlensäure enthalten. In Wasser unlösliche Carbonate werden fein zerrieben angewendet. Zur Absorption der entwickelten Kohlensäure dient eine zweihalsige Woulff'sche Flasche, welche zwei Röhren trägt, die oben eiförmig erweitert sind. Diese Röhren sind bis zur erweiterten Stelle, ebenso wie der untere Theil der Flasche, mit Glasperlen angefüllt. Vor dem Eingiefsen der Schwefelsäure wird kohlensäurefreie Luft durch den Apparat gesaugt, um sodann in das Absorptionsgefäfs 25 ccm etwa 1,5 procentige Kalilauge und genau so viel Wasser einzuführen. Nach der in der Hitze vollendeten Zersetzung der Substanz durch Schwefelsäure öffnet man den Apparat, spült die Glasperlen enthaltenden Röhren mit ausgekochtem Wasser in die Woulff'sche Flasche aus, giefst in diese überschüssige Chlorbaryumlösung, schüttelt die verschlossene Flasche um, stellt sie 2 Stunden lang bei Seite und titrirt endlich in derselben Flasche mit $^1/_{20}$-normaler Oxalsäurelösung unter Anwendung von Curcumatinctur. Auf gleiche Weise ist zuvor der Titer der Kalilauge in Gegenwart von Chlorbaryum festgestellt worden.

L. Rürup [2]) hat einen *Apparat* angegeben zum *Abfiltriren* des *Kohlenstoffs*, welcher bei der Behandlung von *Eisen* mit Kupferchloridammoniumlösung hinterbleibt. — Zur directen Verbrennung des Rückstandes, welcher bei der Behandlung des Metalls

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 279. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 44.

mit Kupfersulfatlösung hinterbleibt, mit Chrom- und Schwefelsäure benutzt Derselbe jetzt einen Erlenmeyer'schen Kolben mit abgeschliffenem Halse, über welchen das Rohr des Kühlers geschoben werden kann. Oder auch, Er verbindet den Kolben mit dem Kühler durch eine Gummidichtung.

W. Thörner [1]) machte Bemerkungen über die Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Eisen* und *Stahl* durch directe [2]) Verbrennung des ersteren mit Chromsäure und Schwefelsäure. Er wendet sich betreffs des anzuwendenden *Apparates* gegen Angaben von Rürup [3]). Namentlich erklärt Er die von Diesem vorgeschlagene Verbindung des Zersetzungsgefäfses mit dem Kühler durch Gummidichtungen für unzulässig, da diese von dem Säuregemische angegriffen werden, wenn ein Spritzen stattfindet. Dagegen empfiehlt es sich, als Zersetzungsgefäfse Kolben zu verwenden, auf welche der (engere) Kühler aufgeschliffen ist.

P. W. Shimer [4]) hat Untersuchungen angestellt über die Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Stahl* [5]). Die directe Verbrennung des letzteren im Sauerstoffstrome erforderte lange Zeit, gab aber gute Resultate. Im Hinblick auf Dudley's [5]) Angabe, dafs das Kupfer-Ammoniumchlorid, welches unter Anderem zum Auflösen des Stahles empfohlen worden ist, organische Stoffe enthalte, so dafs man bei der Verbrennung des unlöslichen Rückstandes zu viel Kohlenstoff finde, hat Shimer untersucht, ob eine Lösung jenes Doppelsalzes nach dem Filtriren durch Kohle richtigere Werthe gäbe, ohne aber dabei entscheidende Resultate zu erhalten. Auch ein Ersatz des Kupfer-Ammoniumchlorids durch Kupfer-Kaliumchlorid [6]) blieb ohne Einflufs.

A. A. Blair [7]) hat weiterhin [8]) die Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Stahl* geprüft. Er beschreibt den *Apparat*, in welchem Er die Verbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Sauerstoff ausführt. Auch bei der directen Verbrennung von Stahl im Sauerstoffstrome erhielt Er richtige Werthe für den Kohlen-

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 149. — [2]) JB. f. 1890, 2418. — [3]) Dieser JB., oben. — [4]) Chem. News 64, 43. — [5]) Vgl. JB. f. 1890, 2418. — [6]) Vgl. Blair, daselbst. — [7]) Chem. News 64, 66. — [8]) JB. f. 1890, 2418.

stoff. Und das Gleiche gilt von einem Versuche, bei welchem das Eisen in einem Strome von trockener Salzsäure verflüchtigt wurde, welche zuvor durch ein mit Kohle angefülltes, zur hellen Rothgluth erhitztes Porcellanrohr gestrichen war. Es bestätigte sich die Aussage Dudley's [1]), dafs gewisse Sorten käuflichen Kupfer-Ammoniumchlorids organische Stoffe enthalten, welche verursachen, dafs man bei Anwendung jenes Salzes als Lösungsmittel zu viel Kohlenstoff im Stahle findet. Jede Umkrystallisation des Salzes vermindert nach Dudley den Fehler. Käufliches Kupfer-Kaliumchlorid gab Ersterem sofort richtige Werthe. Weiter wurde Blair's [2]) frühere Angabe als richtig befunden, dafs stark saure Lösungen der reinen Doppelchloride höhere Resultate liefern, als neutrale, was übrigens für das Ammoniumdoppelsalz bereits Langley [2]) und Dudley [2]) bestätigt hatten.

G. Lunge und L. Marchlewski [3]) bedienen sich bei der Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Eisen* und *Stahl* nach der Chromsäuremethode zum Auffangen der gebildeten Kohlensäure eines *Apparates*, welcher von dem von Ihnen [4]) zur gasvolumetrischen Bestimmung der gebundenen Kohlensäure empfohlenen nur wenig verschieden ist. — Die Vorrichtung ist auch geeignet für die Bestimmung der *Kohlensäure* in wässerigen Lösungen, z. B. in *Brunnenwässern* u. s. w.

P. Jannasch [5]) hat eine Methode angegeben zur Aufschliefsung von *Silicaten*, welche durch Salzsäure unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht vollständig zersetzt werden. Er behandelt die Silicate mit dieser Säure unter erhöhtem Drucke und bei gesteigerter Temperatur in einem einerseits vollständig und andererseits durch eine besondere Aufsatzkapsel verschlossenen Platinrohre, welches aufrecht stehend in einer Glasröhre erhitzt wird, die zuvor mit Kohlensäure angefüllt und dann von der Lampe zugeschmolzen worden war. Die Salzsäure werde durch Vermischen von 4 Thln. der concentrirten mit 1 Thl. Wasser hergestellt. Sie soll chlorfrei sein. Man erhitze 10 bis 12 Stunden

---

1) JB. f. 1890, 2418. — 2) Daselbst. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 412. — 4) Dieser JB., S. 2456. — 5) Ber. 1891, 273.

lang auf 190 bis 210°. Es wird nunmehr die Röhre geöffnet und der Inhalt des Platinapparates auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Ein höheres Erhitzen des Rückstandes ist unnöthig, da die Kieselsäure bereits völlig abgeschieden ist. Wenn man bei der Filtration ein doppeltes Filter verwendet und die Kieselsäure mit heifser, stark verdünnter Salzsäure auswäscht, so ergeben sich völlig klare Filtrate. Um aus diesen geringe Mengen Platin zu entfernen, leitet man in der Wärme Schwefelwasserstoff ein, filtrirt und wäscht mit heifsem Wasser aus.

Leclerc[1]) empfiehlt, bei der Abscheidung der *Kieselsäure* in Gegenwart von viel Eisenchlorid Chlorkalium zuzusetzen, um so ein Doppelchlorid zu erhalten, welches beständiger ist als das Eisenchlorid an sich. Um beispielsweise im *Gufseisen* das *Silicium* zu bestimmen, löst Er 1 g des Metalles in einem Gemische von 20 ccm Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure, kocht wiederholt mit Salzsäure (je 30 ccm), um die Hauptmenge der Salpetersäure zu entfernen, setzt Chlorammonium hinzu und verdampft zur Syrupconsistenz, erhitzt sodann auf dem Sandbade, um den Rest der Nitrate zu zersetzen, nimmt mit Salzsäure auf, setzt 3 g Chlorkalium hinzu, nimmt mit Wasser auf und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, sowie danach gewaschen, wobei die Kieselsäure mit der Kohle zurückbleibt.

W. Hampe[2]) hat eine einfache Methode angegeben zur Bestimmung der *Kieselsäure* in *Fluor* enthaltenden Substanzen, welche sich weder durch Schmelzen mit Soda oder Aetzkali, noch auch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure[3]) aufschliefsen lassen. Er schmilzt 0,5 bis 1 g der Substanz mit 8 bis 10 Thln. wasserfreiem Borax (kieselsäurefrei) etwa 20 Minuten lang, behandelt die Masse in einer Platinschale mit heifsem Wasser, bis der Kuchen völlig zerfallen ist, welcher Procefs in der Regel mehrere Tage erfordert, setzt 4 bis 5 Thle. Salmiak hinzu, erwärmt, bis kein starker Ammoniakgeruch mehr auftritt, und fil-

---

[1]) Compt. rend. 112, 1182. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1521. — [3]) Fresenius und Hintz, JB. f. 1889, 2379.

trirt den Niederschlag von Kieselsäure mit borsaurem Aluminium (borsaurem Calcium u. s. w.) auf einem Platin- oder Kautschuktrichter ab und wäscht gut aus. Das Filtrat wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand etwas über 100° erhitzt, mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammonium schwach alkalisch gemacht, sowie der entstehende Niederschlag wie oben abfiltrirt. Mit dem Filtrate wiederholt man die gleichen Operationen des Eindampfens u. s. w., bis kohlensaures Ammonium keine Fällung mehr erzeugt. Die vereinigten Niederschläge werden verascht, mit 4 Thln. Soda geschmolzen, wonach die Schmelze mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne zu verdampfen, mit Wasser und Salzsäure aufzunehmen und die Kieselsäure abzufiltriren ist. Diese wird nach der Wägung mit Fluſssäure auf ihre Reinheit geprüft. Natürlich ist das Filtrat von der Kieselsäure nochmals zur Trockne zu verdampfen u. s. w., um Reste von derselben unlöslich zu machen.

F. Regelsberger[1]) bemerkte Folgendes zur vorstehenden Abhandlung von Hampe. Was des Letzteren Bemerkung anlange, wonach das Princip der Methode von Fresenius und Hintz (l. c.) sich dann beibehalten lassen würde, wenn man Platinapparate anwende, in welchen die Substanz mit Kaliumdisulfat geschmolzen und zugleich das hierbei auftretende Fluorsilicium quantitativ aufgefangen werden könne, so theilt Er mit, daſs Er in Verbindung mit W. C. Heraeus in Hanau einen zweckentsprechenden *Apparat* construirt habe. — Die in Gemeinschaft mit P. Müller angestellten analytischen Untersuchungen zur Prüfung und Sicherung des Verfahrens seien noch nicht abgeschlossen. — Die Methode Hampe's erfordere wenig persönliche Arbeit und keine schwierigen Operationen, es sei aber zu bedauern, daſs die Lösung der Schmelze so lange Zeit in Anspruch nähme.

R. Namias[2]) hat eine Methode zur schnellen Analyse von *Schlacken* angegeben, um in diesen *Kieselsäure*, *Eisen*, *Thonerde* und *Mangan* zu bestimmen. Das Filtrat von der in üblicher

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 1714. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 493.

Weise abgeschiedenen Kieselsäure wird in zwei gleiche Theile getheilt. Den einen derselben, welcher keine Salpetersäure und nicht zu viel Salzsäure enthalten soll, behandelt man mit etwas Bromwasser, verjagt darauf das Brom durch Kochen, neutralisirt nahezu mit Soda und trägt aufgeschlämmtes Zinkoxyd in geringem Ueberschusse ein. Nunmehr wird fast bis zum Sieden erhitzt und das Mangan nach Volhard[1]) mit Permanganat titrirt. Darauf versetzt man mit Salzsäure bis zur völligen Auflösung, verjagt das Chlor durch Kochen, neutralisirt theilweise und destillirt mit Jodkalium, wobei das austretende Jod in titrirter Thiosulfatlösung aufgefangen wird, um dann den Ueberschufs an Thiosulfat zu messen. Durch Multiplication des übergegangenen Jods mit 0,4409 ergiebt sich das Eisen. — Die andere Hälfte der Flüssigkeit wird mit überschüssigem Natriumdicarbonat und Brom $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang unter weiterem Bromzusatze erwärmt, worauf man Essigsäure, Salmiak und Ammoniak hinzufügt, den aus Thonerde, Eisenoxyd und Manganhyperoxyd bestehenden Niederschlag abfiltrirt, wäscht, glüht und wägt. Die geglühte Masse besteht aus Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydoxydul (Mn_3O_4). Da die Mengen des Eisens und Mangans bekannt sind, so kann man jetzt durch Berechnung diejenige der Thonerde finden.

F. Mylius und F. Förster[2]) berichteten über die Bestimmung kleiner Mengen *freien Alkalis* und über die Erkennung der *Neutralität* des *Wassers*. — Um diejenige Menge Alkali zu bestimmen, welche *Glas* an Wasser abgiebt, verwenden Sie jetzt[3]) ein alkalimetrisches Verfahren. Dabei dient als *Indicator* das *Jodëosin (Erythrosin)*, welches Mylius[4]) bereits für die qualitative vergleichende Prüfung von Glassorten vorgeschlagen hatte. Behufs der Reinigung wurde das käufliche Jodëosin in wässerigem Aether gelöst, dem Filtrate durch verdünnte Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch stärkere Natronlauge gefällt. Das so erhaltene ziegelrothe Natriumsalz wurde mit Spiritus gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt,

[1]) JB. f. 1879, 1048. — [2]) Ber. 1891, 1482; Chem. News 64, 228, 240, 254, 266, 277, 288. — [3]) JB. f. 1889, 2688. — [4]) Daselbst, S. 2382, 2685.

wobei es in fast rechtwinkeligen Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe resultirte. Die wässerige Lösung desselben lieferte durch Fällen mit Salzsäure und gründliches Waschen das Jodëosin im Zustande genügender Reinheit. Wenn man eine Spur desselben zu einer Alkalilösung fügt, so geht beim Neutralisiren mit Säure die Rosafarbe nur langsam in Orangegelb über und es ist zur Vollendung der Reaction ein entschiedener Ueberschufs an Säure erforderlich. Die Verwerthung des Farbstoffes als Indicator wird erst dann möglich, wenn man die Titrirung in einem Schüttelgefäfse bei Anwesenheit von Aether ausführt. Es geht dann bei Vorhandensein des geringsten Ueberschusses an Säure durch Schütteln das Jodëosin aus der wässerigen in die Aetherschicht über, wodurch die erstere fast farblos wird. Der Endpunkt der Titrirung ist selbst beim Arbeiten mit $^1/_{1000}$-Normallösungen noch scharf zu erkennen. Letztere lassen sich in Gefäfsen aus gutem Glase einige Zeit lang unverändert aufbewahren. Die Titration führt man am besten in einem Stöpselfläschchen aus, in welchem man 50 bis 100 ccm der zu prüfenden wässerigen Flüssigkeit mit 10 bis 20 ccm einer ätherischen Jodëosinlösung schüttelt, welche nicht mehr als 2 mg des Farbstoffes in 1 Liter enthält und fast farblos ist. Bei Anwesenheit von freiem Alkali färbt sich die wässerige Schicht rosa, welche Farbe beim Neutralisiren verschwindet. Kohlensäure hat nur wenig Einflufs auf diese Art der Titrirung; man kann daher mit Hülfe der letzteren im *Brunnen-* oder *Quellwasser* die gelösten *Carbonate* bestimmen, wobei die verbrauchte Menge Säure derjenigen der im Wasser enthaltenen gebundenen Kohlensäure äquivalent ist. — Mit Hülfe des gleichen Verfahrens wurde die Löslichkeit des *kohlensauren Calciums* im *Wasser* zu 31 mg im Liter gefunden. Unter Anwendung von $^1/_{1000}$-Normallösungen läfst sich ferner die Zersetzung neutraler *Ammoniumsalze* beim Erhitzen ihrer Lösungen verfolgen. Einen besonderen Vortheil verspricht die Anwendung des Jodëosins für die Prüfung der *Neutralität* von *Salzen* (Chlornatrium, Alkalisulfaten, Salzen der Zinkgruppe etc.). Die *Hydrate* der *Metalle der Zinkgruppe* (Zink, Mangan, Nickel, Kobalt) geben mit Jodëosin, ähnlich den Hydraten der Alkalien und Erdalkalien,

rothviolette Salze. Die Lösungen der *basischen Salze* liefern rothe Färbungen, diejenigen der neutralen Salze aber nicht. Die Oxydsalze von *Eisen*, *Aluminium* und *Chrom* verhalten sich dem Farbstoffe gegenüber wie freie Säuren. *Blei* und *Silber* geben mit diesem schön violette, aber in Wasser unlösliche Salze, wodurch die Anwendung des Erythrosins für die Prüfung der Salze dieser Metalle erschwert wird. Zur Bestimmung *organischer Säuren* ist das Jodëosin nicht brauchbar. — Die Titrirung mit $^1/_{1000}$-Normallösungen nach obiger Methode läfst noch die Bestimmung von 0,1 mg Natriumoxyd in 100 ccm Wasser äquivalenten Mengen Alkali zu. Um noch kleinere Mengen davon zu ermitteln, verwandeln Sie das Verfahren in ein colorimetrisches, welches näher beschrieben worden ist. Ebenso haben Dieselben ein Verfahren und einen *Apparat* angegeben, um völlig neutrales *Wasser* zu erhalten.

J. A. Wilson [1]) gab an, dafs der bei einem von Ihm [2]) beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des *gebundenen Alkalis* in *Seifen* sich dann ergebende Fehler, falls Palm-, Nufs- oder Cocosnufsöl zur Herstellung der Seifen verwendet worden waren, sich in folgender Weise vermeiden lasse. Man bestimmt das Gesammtalkali wie früher, zersetzt ferner eine gewogene Menge der Seife mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur völligen Abscheidung der Fettsäuren, läfst erkalten, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser nach, versetzt das Filtrat mit Methylorange und so viel $^1/_{10}$-Normallauge, bis die rothe Farbe eben verschwindet. Darauf fügt man Phenolphtaleïn hinzu und weiter so viel $^1/_{10}$-Normallauge, bis die Flüssigkeit roth wird. Die im zweiten Falle mehr gebrauchte Menge Alkali entspricht dem Gehalte der Seife an löslichen Fettsäuren, welche als *Caprylsäure* berechnet werden. Die obigen unlöslichen Fettsäuren werden getrocknet und gewogen, um sie dann in Alkohol zu lösen und mit $^1/_2$-normaler, alkoholischer Lauge zu titriren. Die Summe des für die löslichen und unlöslichen Fettsäuren gebrauchten Alkalis wird vom Gesammtalkaligehalte der Seife abgezogen. Die Differenz entspricht dem in anderweitiger Form (Silicat, Carbonat, Hydrat u. s. w.) in der Seife vorhandenen Alkali.

[1]) Chem. News 64, 205. — [2]) JB. f. 1889, 2827.

E. Waller's[1]) kritische Studie über die Bestimmung des *Lithiums* und über die Trennung desselben von anderen Alkalien bei der Analyse von *Mineralwässern* ist auch in ein anderes Journal[2]) übergegangen.

W. Wense[3]) hat das von Schlösing[4]) angegebene und von Kraut[5]) verbesserte Verfahren zur Werthbestimmung der *Kaliumsalze* durch Fällung des *Kaliums* als Perchlorat einem kritischen Studium unterworfen. Eine Schattenseite der Methode liegt darin, dafs das *überchlorsaure Kalium* in Alkohol noch ziemlich leicht löslich ist, indem es von 6400 Thln. 97procentigen, 5000 Thln. 96procentigen und 2500 bis 3000 Thln. 90procentigen Alkohols aufgenommen wird. Aus diesem Grunde hatte Kraut die Methode nur bedingungsweise empfohlen. Ein Zusatz von Aether ($^1/_2$ Vol.) vermindert stark die Löslichkeit des Perchlorats in Alkohol von 97 Proc. In gleicher Weise wirken Ueberchlorsäure und ihre Salze mit Natrium, Magnesium und Baryum. Man wasche daher den Niederschlag von überchlorsaurem Kalium mit 96procentigem Alkohol aus, welchem 0,2 Proc. Ueberchlorsäure zugesetzt worden ist. Schliefslich wird mit etwas reinem Alkohol nachgewaschen, bei 120 bis 130° getrocknet und gewogen. — Um die für die angegebene Methode erforderliche Ueberchlorsäure zu erhalten, destillire man im Vacuum Kaliumperchlorat mit 2 Thln. 90procentiger Schwefelsäure, befreie das zuvor verdünnte Destillat durch Ausfällung mit wenig Chlorbaryum in der Siedehitze von Schwefelsäure, dampfe auf dem Wasserbade ein, bis alle Salzsäure entwichen ist, und destillire abermals. — Dieses von Ihm abgeänderte Kraut'sche Verfahren gab bei der Analyse von reinem Chlorkalium, sowie von Gemischen des letzteren mit Chlorbaryum, Chlormagnesium, Chlornatrium, ferner auch mit *Chlorkalium* des Handels, mit *Carnallit*, *Kainit* u. s. w. gute Resultate. Natürlich war bei Untersuchung der schwefelsäurehaltigen Materialien (Carnallit, Kainit), gemäfs der Vorschrift von Kraut[5]), vor Ausführung der Kaliumbestimmung die gegenwärtige Schwefelsäure durch Chlorbaryum entfernt worden.

1) JB. f. 1890, 2425. — 2) Chem. Centr. 1891a, 641. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 691. — 4) JB. f. 1871, 916. — 5) JB. f. 1875, 946.

R. Haines[1]) beschrieb die Art und Weise, wie Er bei der Untersuchung von *Wasser* das *Ammoniak* überdestillirt.

W. Kubel[2]) machte folgende Angaben über die Prüfung des *Karlsbader Salzes.* Eine Lösung von 25 g des letzteren in 200 ccm Wasser soll ein spec. Gewicht von 1,1037 besitzen. 5 g derselben sollen nicht mehr als 19,5 ccm Silbernitratlösung zur Ausfällung des Chlors, 20 g nicht mehr als 10,7 ccm Normalsäure zur Sättigung verbrauchen. Das krystallisirte Salz wird, unter Berücksichtigung des Krystallwassers, ebenso geprüft.

A. Rufsmann's[3]) Untersuchungen über die Trennung von *Baryum*, *Strontium* und *Calcium* sind auch anderswo[4]) wiedergegeben worden.

M. Fileti[5]) hat die Methoden[6]) zum Nachweise von *Baryum*, *Strontium* und *Calcium* neben einander studirt. Es wurde das Verhalten der Chloride der Metalle, sei es einzeln oder in Gemischen mit einander, in Betracht gezogen zu Kieselfluorwasserstoffsäure, chromsaurem Kalium u. s. w. Er schlägt schliefslich vor, das Gemisch der Carbonate der drei Metalle mit Wasser zu kochen, durch Zusatz von Essig- oder wenig Salzsäure in Lösung zu bringen, die Kohlensäure zu verjagen und in einer Probe der Flüssigkeit, welche man mit Ammoniak leicht alkalisch macht, mit Hülfe von chromsaurem Strontium das Baryum aufzusuchen. In einer anderen Probe wird, nach Ausfällung von Baryum und Strontium durch Schwefelsäure, das Calcium mit Hülfe von oxalsaurem Ammonium und Ammoniak aufgesucht. Wenn kein Calcium zugegen ist, so fällt man aus dem Reste der Lösung das etwa gegenwärtige Baryum, nach dem Alkalisiren mit Ammoniak, in der Kälte mit chromsaurem Kalium und sucht im Filtrate das Strontium mit Schwefelsäure auf. Ist dagegen auch Calcium anwesend, so wird die Lösung der Chloride oder Acetate ammoniakalisch gemacht, gekocht, 1 Vol. einer gesättigten Auflösung von Ferrocyankalium hinzugefügt, einige Augenblicke lang ge-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 652 (Ausz.). — [2]) Arch. Pharm. 229, 588. — [3]) JB. f. 1887, 2422. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1890, 447; Chem. News 63, 13, 44. — [5]) Gazz. chim. ital. 21b, 365. — [6]) Vgl. Fresenius, JB. f. 1890, 2425; Lüdeking, daselbst, S. 2426.

kocht und nun filtrirt. Das Filtrat kocht man abermals, um zu sehen, ob noch ein Niederschlag entsteht. Nachdem so das Calcium abgeschieden worden ist, prüft man das Filtrat auf Baryum und Strontium. Zu diesem Zwecke kann man das Baryum in der Kälte mit chromsaurem Kalium ausfällen und dann mit Kaliumsulfat in der Siedehitze auf Strontium prüfen oder aber beide Metalle in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure niederschlagen und das Gemisch der Sulfate 5 bis 10 Minuten lang mit einer Auflösung von 2 Thln. schwefelsaurem und 3 Thln. kohlensaurem Kalium in 30 Thln. Wasser kochen. Dem gewaschenen Rückstande entziehen Essig- oder Salzsäure das Strontium, während das Baryum im ungelösten Theile nachgewiesen werden kann.

R. Fresenius [1]) machte sehr ausführliche Mittheilungen über die Trennung von *Baryum* und *Calcium*. — Die Abscheidung des ersteren als Chromat [2]) bietet ein vortreffliches Mittel dar zur Trennung der beiden Metalle, wenn die Fällung aus essigsaurer Lösung zweimal vorgenommen wird. Aus den ammoniakalisch gemachten Filtraten läfst sich das Calcium chromfrei erhalten, sei es nun, dafs man es als Oxalat oder Carbonat ausfälle. — Was die Trennung der beiden Metalle durch Kieselfluorwasserstoffsäure anlangt, so lieferte die seither übliche Methode [3]) etwas zu hohe Resultate für das Baryum und somit zu niedrige für das Calcium. Mit Hülfe des Auswaschverfahrens [2]) ergaben sich dagegen recht befriedigende Resultate und bei der sogenannten combinirten Methode [2]) fand eine vollkommene Trennung der beiden Metalle statt. — Eine vollständige Sonderung der letzteren in Form der Sulfate gelang selbst aus stark salzsaurer Lösung nicht [4]). — Auch die Trennung der Metalle durch Behandlung des Gemisches ihrer Sulfate mit unterschwefligsaurem Natrium gab keine genauen Resultate, weil stets etwas Calciumsulfat dem schwefelsauren Baryum beigemischt blieb (vgl. Rufs-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 18, 452, 583. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2425. — [3]) Siehe Fresenius, quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. I., S. 553. — [4]) Vgl. Rufsmann, JB. f. 1887, 2422.

mann, a. a. O.). Aufserdem läfst sich aus dem hyposulfithaltigen Filtrate das Calcium als Oxalat nicht vollständig ausfällen. — Durch Behandlung der gemischten Sulfate der beiden Metalle mit kohlensauren Alkalien [1]) (kohlensaurem Ammonium oder Kalium) gelang eine vollständige Trennung von Baryum und Calcium ebenfalls nicht, weil stets auch etwas Baryumsulfat in das Carbonat verwandelt wird. Etwas Calciumsulfat bleibt unzersetzt. — Die Methode von Fleischer [2]) gab bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln nicht unbefriedigende Resultate. — Das Verfahren, welches Sidersky [3]) zur Trennung von Strontium und Calcium angegeben hat, kann auch zur Scheidung des letzteren vom Baryum dienen. Die Resultate für das Calcium waren im Allgemeinen etwas zu niedrig, aber nicht gerade unbefriedigend. — Die Methode von H. Rose [4]) zur Trennung von Strontium und Calcium (mit Ammoniumsulfat) ist für des letzteren Scheidung von Baryum unbrauchbar.

F. W. Mar [5]) hat einige Punkte bei der Bestimmung des *Baryums* als *Sulfat* hervorgehoben. Das letztere setzt sich schneller und in mehr krystallinischer Form ab, wenn ein grofser Ueberschufs von Salzsäure zugegen ist. Es ist alsdann die Fällung schon in 5 bis 10 Minuten eine vollständige; dabei ist es zweckmäfsig, die Gesammtmenge der Schwefelsäure auf einmal hinzuzufügen. Selbst bei Gegenwart beträchtlicher Mengen von Salz- und Schwefelsäure ist die Fällung eine vollständige, auch bei Vorliegen sehr geringer Baryummengen in 2 bis 3 Stunden beendigt. Der schädliche Einflufs von Alkalichloriden wird durch die Anwesenheit von viel Salzsäure nur noch erhöht. Um dem Niederschlage die Alkalisalze zu entziehen, soll man ihn in heifser concentrirter Schwefelsäure lösen, zur Trockne verdampfen und den Rückstand auswaschen.

E. Hintz und H. Weber [6]) haben in technischem *Baryumhydrat* neben diesem kohlensaures, schwefelsaures, unterschwefligsaures Baryum, sowie Spuren von Schwefelbaryum und schweflig-

[1]) Vgl. JB. f. 1890, 2425. — [2]) JB. f. 1869, 885. — [3]) JB. f. 1888, 1559. — [4]) Pogg. Ann. 110, 296. — [5]) Sill. Am. J. [3] 41, 288; Chem. News 63, 256. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 24.

saurem Baryum angetroffen. Beim Ausziehen des Präparates gingen das Baryumhydrat, das Schwefelbaryum und ein Theil des unterschwefligsauren Salzes in Lösung, während das Sulfat, Carbonat und Sulfit, sowie ein Theil des Hyposulfits ungelöst blieben. — Um *Schwefelbaryum* und Baryumhydrat zu bestimmen, wurden 20 g des Materials in heifsem Wasser gelöst, nach dem Erkalten die Masse mit ausgekochtem Wasser auf 500 ccm gebracht, und in 50 ccm der klaren Flüssigkeit das Baryum durch Ausfällen als Sulfat bestimmt. Sodann wurden 250 ccm der Lösung in reine, mit etwas Bleiacetat versetzte Kalilauge gegossen. Sie filtrirten den Niederschlag von Schwefelblei und kohlensaurem Baryum ab, wuschen ihn vollständig, behandelten ihn mit etwas bromhaltiger Salzsäure, wuschen das so resultirende Baryumsulfat und wogen es. Aus seiner Menge wurde diejenige des Schwefelbaryums abgeleitet. Zu dieser Bestimmung ist Folgendes zu bemerken. Beim Eingiefsen der Barytlösung in die Kalilauge mufs diese in solcher Menge vorhanden sein, dafs eine Abscheidung von unterschwefligsaurem Baryum sicher vermieden wird. Sollte das erhaltene schwefelsaure Baryum bleihaltig sein, so ist es mit Soda zu schmelzen, die Schmelze in Wasser zu lösen, aus der Lösung das Blei durch Kohlensäure zu entfernen und nun die Schwefelsäure durch Chlorbaryum wieder auszufällen, wonach das schwefelsaure Baryum zu wägen ist. Im Filtrate vom Schwefelblei und kohlensauren Baryum ist das *unterschwefligsaure Baryum* enthalten. Durch Oxydation der Flüssigkeit mit bromhaltiger Salzsäure wurde das Hyposulfit in Sulfat übergeführt und aus dessen Menge das in die wässerige Lösung übergegangene unterschwefligsaure Baryum berechnet. Sollte das hier erhaltene schwefelsaure Baryum bleihaltig sein, so ist es wie oben mit Soda zu schmelzen u. s. w. Wenn man von dem in der wässerigen Lösung gefundenen Baryum das an Schwefel und an unterschweflige Säure gebundene abzieht, so läfst sich die Menge des Baryumhydrats finden. — Um im käuflichen Aetzbaryt das *Sulfat* zu bestimmen, kochten Sie 5 g des Präparates im Kohlensäurestrome mit verdünnter Salzsäure, bis alles Sulfit zersetzt war, verdampften in einer Porcellanschale zur Trockne, nahmen mit Wasser und etwas Salzsäure auf,

filtrirten, wuschen, glühten den Rückstand und schmolzen ihn mit Soda, um dann aus der wässerigen Lösung der Schmelze die Schwefelsäure in Form des Baryumsalzes abzuscheiden und zu wägen. — Behufs der Bestimmung des *Sulfits* und des unlöslichen Hyposulfits wurde das Präparat (10 g) mit Wasser erschöpft und der Rückstand in einem Kolben im Kohlensäurestrome, sowie unter Rückflufs mit Salzsäure gekocht. Die dabei entweichende schweflige Säure strich durch bromhaltige Salzsäure, welche schliefslich verdampft wurde, um die gebildete Schwefelsäure als Baryumsalz zu fällen und zu bestimmen. Die so gefundene Schwefelsäure stammte theils aus schwefligsaurem, theils aus unterschwefligsaurem Baryum her, welches letztere (BaS_2O_3) durch die Salzsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure (1 Mol.), Bildung von Wasser (1 Mol.) und Abscheidung von Schwefel (1 Atom) in Chlorbaryum verwandelt worden war. Um nun das Hyposulfit zu bestimmen, wurde die im Kolben rückständige Flüssigkeit mit bromhaltiger Salzsäure verdampft, wonach der Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure aufzunehmen ist, der gewaschene Niederschlag mit Soda zu schmelzen u. s. w., sowie aus der Menge des schliefslich erhaltenen schwefelsauren Baryums diejenige des aus dem Hyposulfit abgeschiedenen Schwefels und darauf diejenige des in Wasser unlöslichen unterschwefligsauren Baryums selbst abzuleiten ist, nachdem das im Präparate ursprünglich vorhandene Baryumsulfat in Abrechnung gebracht worden war. Es ist nunmehr auch möglich, die Menge des Baryum*sulfits* zu berechnen. — Behufs Bestimmung des kohlensauren Baryums wurden 10 g der Substanz mit etwas Wasser, einer starken Auflösung von Kaliumpermanganat und verdünnter Salpetersäure gekocht, sowie das Gas in Natronkalkröhren aufgefangen. Zur Zurückhaltung etwa entweichender schwefliger Säure diente eine Röhre mit Bimssteinstücken, welche mit einer concentrirten Permanganatlösung getränkt waren.

C. F. Crofs und E. J. Bevan[1]) machten weitere[2]) Angaben zur volumetrischen Bestimmung der *Thonerde*. Sie halten Lunge[3])

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 202. — [2]) JB. f. 1889, 2384. — [3]) JB. f. 1890, 2432.

gegenüber Ihre Aussage aufrecht, dafs Thonerde und Schwefelsäure bei Anwendung von Methylorange eine neutrale Reaction liefern, wenn sie sich im Verhältnisse 2:5 vorfinden.

G. Lunge[1]) besteht Crofs und Bevan (siehe die vorstehende Abhandlung) gegenüber darauf, dafs zur Erreichung der neutralen Reaction auf je 1 Mol. *Thonerde* 3 Mol. Schwefelsäure erforderlich sind.

v. Gruber[2]) besprach die quantitative Bestimmung des *Eisenoxyds* und der *Thonerde* bei Gegenwart von *Phosphorsäure* nach den neuesten Ermittelungen. Er empfiehlt, die Methode von Glaser[3]) mit derjenigen von Stutzer[4]) zu combiniren, wie dies bereits Jones[5]) gethan hatte. Auch räth Er, bei dem Glaser-schen Verfahren die von Jones[6]) angegebenen Abänderungen zu befolgen.

F. Regelsberger[7]) machte Mittheilungen über die Bestimmung des metallischen *Aluminiums* in der *käuflichen* Waare. Die Methode von Klemp[8]) ist ungenau, weil auch Silicium mit Kalilauge Wasserstoff entwickelt und Silicium in keinem Handelsaluminium fehlt. Regelsberger löst zur directen Bestimmung des Aluminiums 2 g der Handelswaare in concentrirter Kalilauge in einer Platinschale, verdünnt mit Wasser auf 200 ccm, kocht 50 ccm der Lösung mit reinem salpetersauren Ammonium auf und filtrirt. Der Niederschlag läfst sich gut und schnell auf einem Saugfilter auswaschen. Das Wägen desselben nach dem Glühen giebt sehr genaue Resultate. Natürlich ist der Thonerdegehalt der angewendeten Reagentien zu berücksichtigen. Ferner ist bei genauen Untersuchungen das gewogene Aluminiumoxyd zur Bestimmung der mitgefällten Kieselsäure mit Kaliumdisulfat zu schmelzen.

Derselbe[9]) hat eingehende Angaben gemacht über die Werthbestimmung des *Aluminiums* und seiner *Legirungen.* —

---

1) Chem. Soc. Ind. J. 10, 314. — 2) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 9, 206; Chem. News 63, 146. — 3) JB. f. 1889, 2388. — 4) JB. f. 1890, 2436. — 5) Daselbst, S. 2437; vgl. auch Vogel, diesen JB., S. 2444. — 6) Dieser JB., S. 2443. — 7) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 20, 52. — 8) JB. f. 1890, 2428. — 9) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 360, 442, 473.

Im Aluminium des Handels finden sich als häufigste Verunreinigungen Silicium und Eisen vor. Als zufällige Begleiter jenes Metalles sind zu erwähnen: Blei, Kupfer, Cadmium, Natrium, Schwefel, Kohlenstoff u. s. w. Bei Auflösung des Metalles in Kalilauge hinterbleiben Eisen, Kupfer und einige andere Metalle, während Silicium in Lösung geht. Um die einzelnen Bestandtheile zu bestimmen, verfahre man folgendermafsen. — Zur Ermittelung des *Siliciums* übergiefse man 2 bis 4 g des zerschnittenen Metalles in einer Platinschale mit 50 ccm warmem Wasser, gebe 13 bis 25 g reines Aetzkali hinzu und bedecke die Schale. Nach Ablauf der heftigen Reaction erwärmt man bis zur völligen Auflösung, übersättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne u. s. w. Die gewogene Kieselsäure ist mit Flufssäure zu prüfen. Auch ist der Kieselsäuregehalt der Reagentien zu berücksichtigen. — Um das *Eisen* zu bestimmen, löse man 3 g des Aluminiums in 50 ccm 40 procentiger Kalilauge von bekanntem Eisengehalte, setze 200 ccm reine, verdünnte Schwefelsäure vom ungefähren spec. Gewichte 1,16 hinzu, koche bis zum Klarwerden und titrire nach dem Erkalten das vorhandene Eisenoxydul mit Permanganatlösung. — Zur Ermittelung des *Aluminiums* werden 2 g der Metallschnitzel in einer Auflösung von 12 g Aetzkali von bekanntem Thonerdegehalt aufgelöst, um die Flüssigkeit auf 200 ccm zu bringen, 50 ccm davon mit etwa 20 g salpetersaurem Ammonium zu kochen, den sich bildenden Niederschlag von Thonerdehydrat auf einem Saugfilter völlig auszuwaschen, zu glühen und zu wägen. Derselbe darf an Wasser keine alkalische Reaction abgeben; etwa darin enthaltene Kieselsäure wird durch Schmelzen mit Kaliumdisulfat u. s. w. bestimmt. — Um Aluminium auf fremde *Metalle* zu prüfen, kann man das saure Filtrat von der Kieselsäurebestimmung verwenden. — Bei Versuchen, das Aluminium durch Titrirung zu bestimmen, waren die Resultate nicht befriedigend. Namentlich gilt dies von dem alkalimetrischen Verfahren [1]). Genauer werden die Resultate bei Anwendung von Phosphat- und Uranlösung (Genauigkeit $\pm$ 0,02 Proc. Aluminium).

---

[1]) Vgl. u. a. JB. f. 1890, 2431 ff.

— Ueber die Analyse von *Aluminiumlegirungen* machte Derselbe folgende Angaben. *Kupferaluminium* hinterläfst bei der Einwirkung von Kalilauge die Gesammtmenge des Kupfers und Eisens, während das Aluminium und Silicium in Lösung gehen. Analog verhalten sich *Nickel*- und *Silberaluminium*. Letzteres wird aber am besten in Königswasser aufgelöst, wobei Silber und Silicium zurückbleiben. — Das Silicium ist im Aluminium mindestens in zwei verschiedenen Formen enthalten. Um dasselbe schnell zu bestimmen, soll man 4 g des letzteren Körpers in etwa 80 ccm starken Königswassers, zuletzt unter Erwärmen lösen, wenn keine Säuredämpfe mehr entweichen, vorsichtig 150 bis 200 ccm Wasser hinzufügen und nun filtriren. Der gewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen, dann mit reiner Flufssäure die Kieselsäure verflüchtigt und der Rückstand wiederum gewogen. Wenn der letztere nicht rein roth sein sollte, so wird er mit einem Gemenge von Flufssäure und etwas concentrirter Salpetersäure abgeraucht, wobei in Gegenwart von elementarem Silicium rothe Dämpfe auftreten, und abermals gewogen. Die Differenz der beiden letzten Wägungen entspricht der Menge des freien Siliciums; das im Tiegel Zurückbleibende ist Eisenoxyd. — *Aluminiumeisen*, auch *Ferro*- oder *Stahlaluminium* genannt, ist eine Legirung von Eisen mit Aluminium, welche als Nebenbestandtheile noch Silicium, Kohlenstoff, Mangan, sowie Spuren von Schwefel, Phosphor und Titan enthält. Um darin das Aluminium zu bestimmen, werden 5 g der Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei man erhitzt, bis Säuredämpfe austreten. Nach dem Verdünnen auf 300 ccm wird abfiltrirt, um 100 ccm des Filtrates mit Natriumdisulfit oder Eisendraht möglichst vollständig zu reduciren, mit Soda nahezu zu neutralisiren und dann in ein siedendes Gemisch von 50 ccm reiner Kalilauge (enthaltend 10 g Aetzkali) mit 40 ccm reiner Cyankaliumlösung (8 g Cyankalium) einzutragen. Bei Reduction mit Eisen wende man mehr Cyankalium an. Man füllt nun zu 500 ccm auf, filtrirt, versetzt 300 ccm der Flüssigkeit in einer Porcellanschale allmählich mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Ammonium (15 g) und kocht, bis die alkalische Reaction fast verschwunden

ist. Der völlig ausgewaschene und geglühte Niederschlag wird gewogen. Die so gewonnene Thonerde mufs weifs und von Alkalisalzen frei sein. Die Bestimmung des *Eisens* geschieht durch Auflösen der Substanz in verdünnter Schwefelsäure und Titriren mit Permanganat. — Es folgen ferner Angaben über die Bestimmung des *Mangans*, *Siliciums*, *Kohlenstoffs*, *Schwefels*, *Phosphors* und *Titans*, sowie über die annähernde Gehaltsermittelung des Aluminiums mit Hülfe des specifischen Gewichtes. — Die Ermittelung kleiner Mengen *Aluminium* im *Eisen* und *Stahl* nach obiger Cyankaliummethode bietet den Nachtheil dar, dafs in den Reagentien mehr Aluminium enthalten ist als in der zu untersuchenden Substanzmenge. Arbeitet man nach Stead[1]) oder Carnot[2]), so ist es rathsam, die Trennung des Aluminiums vom Eisen nur einmal durchzuführen, aber den erhaltenen Niederschlag nach seiner Auflösung in Salzsäure durch Eingiefsen in siedende Kalilauge zu trennen. — *Aluminium* und *Kupfer* bilden in verschiedenen Mischungsverhältnissen, und theilweise unter Beitritt anderer Metalle, eine Reihe technisch werthvoller Legirungen, welche sich in drei Gruppen eintheilen lassen. Die Legirungen der ersten Gruppe bestehen wesentlich aus Kupfer und Aluminium und führen den Namen *Aluminiumbronze*. Sie enthalten 5 bis 12 Proc. Aluminium und oft bis zu 2,5 Proc. Silicium. Bronze mit weniger als 3 Proc. Aluminium ist fast kupferfarbig, mit 3 bis 4 Proc. rothgoldartig gefärbt, mit 5 Proc. schön goldgelb und mit 15 Proc. weifs mit röthlichem Stich. Die zweite Gruppe jener Legirungen enthält aufser Kupfer und Aluminium als wesentlichen Bestandtheil noch Zink, und wird daher das Gemisch *Aluminiummessing* genannt. Dieses enthält bis zu 3,5 Proc. Aluminium. Die dritte Gruppe bilden alle diejenigen Legirungen von Aluminium mit Kupfer, in welchen aufser den erwähnten noch andere Metalle enthalten sind. Derselbe giebt an, wie man in solchen Legirungen das *Silicium*, *Zinn*, *Blei*, *Eisen*, *Aluminium*, *Zink*, *Kupfer*, *Mangan* bestimmen kann. —

---

[1]) JB. f. 1889, 2389. — [2]) JB. f. 1890, 2430; vgl. auch diesen JB., nächste Seite.

Schliefslich zeigt Er noch, wie man aus dem specifischen Gewichte der Legirungen von Aluminium mit Kupfer deren Gehalt an diesen beiden Metallen ableiten kann.

A. Carnot[1]) hat von dem Nachweise und der Bestimmung sehr kleiner Mengen *Aluminium* im *Gufseisen* und *Stahl* geschrieben. Bereits im vorigen Jahresberichte[2]) ist diese Arbeit auf Grund einer anderen Quelle berücksichtigt worden.

Th. M. Drown und A. G. Mc Kenna[3]) gaben eine Methode an zur directen Bestimmung von *Aluminium* im *Eisen* und *Stahl* bei Gegenwart von Phosphorsäure, welche darin besteht, dafs das Eisen elektrolytisch ausgefällt wird derart, dafs Quecksilber als Kathode benutzt wird, mit welchem letzteren jenes eine Legirung bildet. Dieses Eisenamalgam läfst sich aus schwach saurer Lösung in der Weise zur Abscheidung bringen, dafs man eine gröfsere Menge Quecksilber in ein weites Gefäfs bringt, welches die mit Ammoniak fast neutralisirte Flüssigkeit enthält, sowie einen kräftigen Strom (von etwa 2 Ampère) verwendet und eine grofse Platinanode. Das verwendete Quecksilber mufs durchaus rein sein, widrigenfalls später beim Trocknen des Amalgams leicht Verflüchtigung eintritt. Ferner mufs die Behandlung mittelst des Stromes etwa 10 bis 15 Stunden lang fortgesetzt werden. Bei Gegenwart von Mangan wird ein Theil der Masse reducirt, indem jenes sich mit dem Quecksilber legirt, ein anderer dagegen zu unlöslichem Dioxyd oxydirt. Dagegen wird die Phosphorsäure, wie ein besonderer Versuch lehrte, völlig intact gelassen und es gelingt daher auf elektrolytischem Wege auch die scharfe Trennung des Eisens von der *Phosphorsäure*. — Was nun die Bestimmung des Aluminiums im Eisen und Stahl anlangt, so verfahren Dieselben in folgender Weise. Man löst 5 bis 10 g der Metalle in verdünnter Schwefelsäure, dampft ein, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, setzt Wasser hinzu, erhitzt bis zur völligen Auflösung des Eisens, filtrirt, wäscht mit stark verdünnter Schwefelsäure nach, neutralisirt das Filtrat nahezu mit

---

1) Monit. scientif. [4] 5, 14; Bull. soc. chim. [3] 5, 139; Chem. News 63, 172. — 2) JB. f. 1890, 2430. — 3) Chem. News 64, 194.

Ammoniak, giebt etwa 500 bis 1000 g Quecksilber hinzu und elektrolysirt nun. Die filtrirte Flüssigkeit wird schliefslich mit phosphorsaurem Natrium und essigsaurem Natrium versetzt, mit Ammoniak nahezu abgestumpft, längere Zeit gekocht, das ausfallende Aluminiumphosphat gewaschen, geglüht und gewogen. Der geglühte Niederschlag hat im Mittel eine der Formel $7\,Al_2O_3\,.\,6\,P_2O_5$ entsprechende Zusammensetzung.

P. C. Plugge[1]) hat eine Reaction auf *Cerium* angegeben. Nach Sonnenschein[2]) giebt eine Lösung von *Strychnin* in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von Ceriumoxyduloxydhydrat eine schön blaue Farbe, welche rasch in eine beständigere, kirschrothe übergeht. Diese Reaction kann zum Nachweise der Ceriumsalze dienen. Sie ist sehr empfindlich, wenn die Lösung der Salze deutlich alkalisch gemacht, verdunstet und der Rückstand mit der Strychninlösung (1 Thl. Strychnin in 1000 Thln. Schwefelsäure) übergossen wird.

T. W. Hogg[3]) empfiehlt verschiedene Methoden zur Bestimmung des *Chroms* im *Stahl.* — Als mafsanalytisches Verfahren kann das Galbraith'sche[4]) dienen, bei welchem das Chrom in Chromsäure übergeführt und diese durch Zusatz von Ferrosalzlösung und Zurücktitriren mit Dichromatlösung bestimmt wird. Für *Ferrochrom* wende man ziemlich concentrirte Schwefelsäure (1:3) an und koche nach erfolgter Lösung einige Minuten; sodann wird gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugefügt. Um das überschüssige Oxydationsmittel zu zerstören, darf die Flüssigkeit nicht zu stark verdünnt werden. — Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Chroms eignet sich am besten die Methode von Arnold[5]), bei welcher die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Soda erwärmt, sodann mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen, sowie das Product mit Wasser ausgelaugt wird, um dann das Mangan durch Zusatz von etwas Alkohol abzuscheiden, das Filtrat mit Salpetersäure anzusäuern, mit Alkohol zu kochen, das ausgefallene Chromoxyd auszuwaschen, zu glühen und zu wägen. Von dem Gewichte des letzteren ist

[1]) Arch. Pharm. 229, 558. — [2]) JB. f. 1870, 1032. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 340. — [4]) JB. f. 1877, 1059 f. — [5]) JB. f. 1880, 1177 f.

dasjenige der mitgefällten Kieselsäure, Thonerde und Phosphorsäure abzuziehen. — Das Chrom kann auch durch Vergleichung der intensiven Farbe der Chromisulfatlösung aus dem *Chromstahle* mit der Farbe einer Lösung von bekanntem Chromgehalte bestimmt werden, wobei für die dem Eisensulfate zukommende Farbe eine Correction angebracht wird.

H. Pemberton jun.[1]) hat einen amerikanischen *Chromit (Chromeisenstein)* analysirt.

P. Jannasch und H. Vogtherr[2]) machten Mittheilungen über die Aufschliefsung des *Chromeisensteins* mit Salzsäure unter Druck nach dem von Jannasch[3]) für Silicate angegebenen Verfahren. Das Aufschliefsen geschah durch 8- bis 10stündiges Erhitzen des Minerals (1 g) mit Salmiak (2 g) und Salzsäure (10 ccm eines mit Salmiak gesättigten Gemisches aus 4 Vol. Säure vom spec. Gewichte 1,119 und 1 Vol. Wasser) auf 250 bis 290°. Die Anwendung des von Jannasch[3]) für die Aufschliefsung von Silicaten vorgeschlagenen Platinapparates kann hier unterbleiben, und die Zersetzung einfach in einem Glasrohre vorgenommen werden, wenn man nur den Chromgehalt des Minerales bestimmen will.

C. Haeussermann[4]) verfährt folgendermafsen zur Werthbestimmung des *Chromeisensteins.* Man trocknet das fein gepulverte Mineral zur Wasserbestimmung bei 100° und erhitzt darauf 0,5 g desselben mit 4 g eines Gemisches aus 3 Thln. Potasche und 1 Thl. Aetznatron zunächst zwei Stunden lang über einem Bunsenbrenner mit kleiner Flamme und sodann über dem Gebläse, bis die Masse ruhig fliefst. Nach dem Erkalten wird diese mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit auf etwa 1 Liter gebracht und mit Schwefelsäure übersättigt. In der sauren Flüssigkeit bestimmt man in bekannter Weise die Chromsäure durch Titriren mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammonium, welche zuvor auf Kaliumdichromat eingestellt worden ist.

F. P. Dunnington[5]) machte Mittheilungen über *Metatitansäure*[6]) und über die Bestimmung des *Titans* mit Hülfe von

[1]) Chem. News 63, 241. — [2]) Ber. 1891, 3206; Chem. News 64, 293. — [3]) Dieser JB., S. 2459. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 1601. — [5]) Chem. News 64, 302. — [6]) Vgl. Weber, JB. f. 1863, 210.

Wasserstoffhyperoxyd nach der Methode von Weller[1]). Um die Metatitansäure zu erhalten, erhitze man eine verdünnte Auflösung von Titansulfat auf 100°, setze nach und nach überschüssiges Ammoniak hinzu, filtrire, behandle den gewaschenen Niederschlag in der Wärme mit Salzsäure und wasche den Rückstand ein- bis zweimal mit kaltem Wasser. Die so gewonnene Metatitansäure ist in kaltem Wasser vollständig und ziemlich leicht löslich. Wenn diese wässerige Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd versetzt wird, so giebt sie, abweichend von den Auflösungen der Titansäure[1]), keine gelbe Färbung, sondern einen weifsen Niederschlag. Wenn man eine Schmelze von Titanoxyd mit Natriumdisulfat nur mit Wasser und nicht mit verdünnter Schwefelsäure auslaugt, so bildet sich stets etwas Metatitansäure, so dafs die Resultate der Weller'schen Methode zu niedrig ausfallen. Es ist daher rathsam, bei letzterem Verfahren die erkaltete Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure von solcher Stärke auszulaugen, dafs die Bildung eines Niederschlages selbst beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht auftritt. Hierzu genügt 5 procentige Schwefelsäure.

T. M. Chatard[2]) verfährt folgendermafsen zur Trennung von *Titan*, *Chrom*, *Aluminium*, *Eisen*, *Baryum* und *Phosphorsäure* bei *Gesteins-Analysen*. Die Kieselsäure wird durch Eindampfen mit Schwefel- und Flufssäure entfernt, der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen, wobei Baryumsulfat und unangegriffene Mineralien hinterbleiben. Schmilzt man das Unlösliche mit Soda, so werden diese Mineralien aufgeschlossen und das schwefelsaure Baryum zersetzt. Die obige salzsaure Lösung, sowie die durch das Schmelzen mit Soda und Abfiltriren erhaltene weitere Lösung werden vereinigt, um nun das Eisenoxydul- in Oxydsalz zu verwandeln, mit Ammoniak zu fällen, den Niederschlag wieder aufzulösen und nochmals zu fällen, wodurch die Magnesia entfernt wird. Sodann löst man von Neuem in Salzsäure, verdampft und schmilzt den Rückstand mit Soda nebst Salpeter, zieht die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt im ungelösten Theile

[1]) JB. f. 1882, 1292. — [2]) U. St. Geol. Survey Nr. 78 (1891) 87; Am. Chem. J. 13, 106; Chem. News 63, 267.

das Titan nach Gooch[1]). Aus der Lösung werden durch Kochen mit salpetersaurem Ammonium Thonerde und phosphorsaures Aluminium abgeschieden. Die Phosphorsäure kommt nach der Molybdänmethode zur Bestimmung. Das Filtrat von Thonerde und phosphorsaurem Aluminium wird mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag aufgelöst, die Lösung oxydirt, verdampft, mit Natriumdicarbonat versetzt, nach einigen Stunden filtrirt, wodurch jeder Rest von Thonerde beseitigt wird. Sodann reducirt man die Chromsäure und fällt mit Schwefelammonium.

Th. Moore[2]) gab eine schnell ausführbare und genaue Methode an zur volumetrischen Bestimmung des *Mangans*. Letzteres wird in das schön violette, *metaphosphorsaure Manganoxyd*, MnP_3O_9, übergeführt, sowie dieses mit einer reducirenden Substanz, wie z. B. schwefelsaurem Eisenoxydul, titrirt, bis die violette Färbung vollständig verschwindet, indem alsdann metaphosphorsaures Manganoxydul entstanden ist. Zur Ueberführung des Manganoxydulsalzes in das Oxydsalz wendet Derselbe chlorsaures Kalium an. Er dampft die Lösung der zu analysirenden manganhaltigen Substanz auf ein sehr geringes Volum ein, fügt 10 bis 20 ccm syrupdicke Phosphorsäure — nicht selten kann man auch letztere direct zum Auflösen der Substanz anwenden — und einige Krystalle von chlorsaurem Kalium hinzu, erwärmt gelinde bis zum Nachlassen der energischen Reaction, erhitzt sodann stärker, um diese zu beendigen, verjagt das Chlor, verdünnt auf etwa 100 ccm und titrirt nun direct mit einer Eisenvitriollösung. Die Gegenwart von Chrom würde die Bestimmung beeinträchtigen, da es ebenfalls durch chlorsaures Kalium oxydirt und dann von Ferrosalzen reducirt wird. Kobalt stört die Genauigkeit des Verfahrens nicht, sofern man streng nach letzterem arbeitet. — *Phosphorsäure* hat, wie Er beifügte, ein starkes Lösungsvermögen für gewisse *Silicate*, ja selbst für Glas.

A. G. Mc Kenna[3]) hat Versuche angestellt über die Fällung des *Mangans* in Form von *phosphorsaurem Mangan-Ammonium*,

---

[1]) JB. f. 1885, 1928. — [2]) Chem. News 63, 66. — [3]) Daselbst, S. 184.

nach welcher der Niederschlag in pyrophosphorsaures Mangan übergeführt und als solches gewogen wird. Es erwies sich als gleichbedeutend, ob die Ausfällung nach der ursprünglichen Vorschrift von Gibbs[1]) oder nach dem modificirten Verfahren Blair's[2]) vorgenommen wurde.

L. Blum[3]) hat eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des *Mangans* angegeben. Das Verfahren beruht auf folgenden Thatsachen. Wenn eine weinsäurehaltige, ammoniakalisch gemachte Manganlösung, welche gleichzeitig Eisenoxyd und Chlorammonium enthält, mit Ferrocyankalium in hinreichender Menge versetzt wird, so fällt alles Mangan, aber kein Eisen aus. Zur Erkennung der Endreaction säuert man auf einer Porcellanplatte einen Tropfen der Flüssigkeit mit Essigsäure an. Ist ein Ueberschufs von Ferrocyankalium zugegen, so tritt eine Blaufärbung auf. Das bei der Titrirung ausfallende Manganammoniumferrocyanür setzt sich selbst nach längerer Zeit mit dem Eisensalze nicht um. Hat man ausnahmsweise *Manganerze* zu untersuchen, welche kein oder nur wenig Eisen enthalten, so setze man deren Auflösung einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und verfahre folgendermafsen. 5 g des Erzes werden in heifser, concentrirter Salzsäure gelöst, sodann die nicht filtrirte Flüssigkeit auf 250 ccm verdünnt, 50 ccm davon nach eventuellem Zusatze von etwas Eisenchlorid mit 20 ccm einer kalt gesättigten Salmiaklösung, 30 ccm Weinsäurelösung (1:2) und endlich mit Ammoniak bis zum starken Vorwalten versetzt, nunmehr zum Sieden erhitzt und mit Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Wirkungswerthe titrirt. Bei der Titrirung mufs das Eisen als Oxyd zugegen sein. Sollte demnach ein Manganerz das Eisen nicht völlig als Oxyd enthalten, so ist die salzsaure Lösung desselben mit etwas Salpetersäure zu oxydiren. Auch mit Eisenoxydulsalzen würde nämlich Ferrocyankalium unter obigen Verhältnissen eine Fällung liefern. Natürlich darf ferner kein Zink zugegen sein[4]). Die Methode

---

1) JB. f. 1867, 845. — 2) In der JB. f. 1887, 2428 erwähnten Arbeit. — 3) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 284. — 4) Vgl. Donath und Hattensaur, JB. f. 1890, 2447.

giebt Resultate, welche mit denjenigen des Volhard'schen[1]) Verfahrens nahe übereinstimmen.

F. Moldenhauer[2]) hat die Volhard'sche[3]) Methode der *Mangan*bestimmung in der Weise abgeändert, dafs Er zur manganhaltigen Lösung, welche Salzsäure enthalten darf, nach der Oxydation mit Salpetersäure Soda oder theerfreies Ammoniak bis fast zur Neutralisation und darauf Zinkoxyd fügt, um das Eisenoxyd auszufällen. Sodann fügt Er zu der milchigen Flüssigkeit einige Gramme Ammoniumsulfat, erwärmt und titrirt mit Kaliumpermanganat, ohne vorher filtrirt zu haben.

H. Rubricius[4]) verfährt in folgender Weise, um das *Mangan* im *Eisen* und *Stahl* zu bestimmen. 10 g der letzteren werden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, nach der Lösung und dem Verdünnen filtrirt, auf ein halbes Liter gebracht und nunmehr 100 ccm der Flüssigkeit mit Salpetersäure oxydirt. Nach dem Erkaltenlassen und dem Verdünnen auf etwa 600 bis 700 ccm neutralisirt man nahezu mit Soda, fällt mit nicht zu viel Zinkoxyd[5]) unter Zusatz von 2 bis 3 g schwefelsaurem Magnesium, erhitzt die nicht filtrirte Flüssigkeit beinahe zum Sieden und titrirt mit übermangansaurem Kalium.

W. Hampe[6]) und M. A. v. Reis[7]) haben über den Werth der sogenannten Chloratmethode[8]) des Ersteren resp. der Volhard'schen[9]) Permanganatmethode zur Bestimmung des *Mangans* im *Eisen* und *Stahl* eine Polemik geführt, auf welche hiermit verwiesen sei.

L. Rürup[10]) verfährt folgendermafsen zur schnellen Bestimmung des *Mangans* im *Eisen* und *Stahl*. Er wägt 6 g Substanz ab, neutralisirt deren Auflösung nach der Oxydation, setzt Glaubersalz hinzu[11]), füllt zu einem Liter auf, filtrirt nach etwa 10 Minuten durch zwei Faltenfilter, versetzt 500 ccm vom Filtrate mit Zinkoxyd, erhitzt und titrirt mit Kaliumpermanganat. — Die

---

[1]) JB. f. 1879, 1048. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 13. — [3]) JB. f. 1879, 1048. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 882. — [5]) Vgl. Moldenhauer, vorstehende Arbeit. — [6]) Chemikerzeit. 1891, 1579. — [7]) Daselbst, S. 1791. — [8]) JB. f. 1883, 1565; f. 1885, 1936. — [9]) JB. f. 1879, 1048. — [10]) Chemikerzeit. 1891, 149. — [11]) JB. f. 1879, 1050.

Redaction der Chemikerzeitung bemerkte hierzu, dafs Rürup das Volum des basisch schwefelsauren Eisenoxyds unberücksichtigt läfst. Ferner sei bei der Titrirung in Gegenwart von Zinkoxyd der Endpunkt schwer zu erkennen, weil sich ein starker brauner Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat bildet.

L. Blum[1]) hebt gegenüber obigem Vorschlage von Rürup hervor, dafs nach Volhard[2]) von den stark basischen Metalloxyden, welche in gelöstem Zustande (als Salze) die glatte Umsetzung eines *Manganoxydulsalzes* mit Permanganat zu Manganhyperoxydhydrat bedingen können, das *Zinkoxyd* das geeignetste sei. Meinecke[3]) erkannte, dafs sogar bedeutende Mengen von Zinkoxyd (Zinksulfat) zugegen sein müssen, damit der Zweck vollkommen erreicht werde. Nun ist aber bei der Operationsweise von Rürup die Gegenwart von gelöstem Zinkoxyd ausgeschlossen. Es wird daher das Manganhyperoxydhydrat stets oxydulhaltig ausfallen, also zu wenig Permanganat verbraucht werden. Aufserdem wird auch in Folge der Gegenwart des ungelösten, freien Zinkoxyds zu wenig Permanganat verbraucht werden, wie ebenfalls aus obigen Untersuchungen Meinecke's abzuleiten ist.

G. L. Norris[4]) beschrieb die Art und Weise, wie Er das *Mangan* in *Schlacken* und *Erzen* bestimmt. — 1 g Schlacke wird mit Wasser befeuchtet und mit 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,42 gekocht, wobei man 3 bis 4 ccm Flufssäure zusetzt. Die Schlacke wird schnell zersetzt, wobei die Kieselsäure sich verflüchtigt. Man kocht einige Minuten weiter, um die überschüssige Flufssäure zu verjagen, setzt mehr Salpetersäure hinzu, kocht und fällt das Mangan mit chlorsaurem Kalium in Form von Manganhyperoxyd aus. Letzteres wird auf einem Asbestfilter gesammelt. — Von *Manganerzen* befeuchte man ebenfalls 1 g mit Wasser, setze 50 ccm obiger Salpetersäure hinzu, koche, werfe einige Weinsäurekryställchen hinein, giefse später etwas Flufssäure hinzu, verjage den Ueberschufs der letzteren, gebe mehr Salpetersäure hinzu, koche und fälle das Mangan mit Kaliumchlorat.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 210; Chem. News 63, 204. — [2]) JB. f. 1879, 1048. — [3]) JB. f. 1885, 1935. — [4]) Chem. News 64, 242.

J. und H. S. Pattinson[1]) machten Mittheilungen über die Bestimmung des *Mangans* in seinen *Erzen* und *Legirungen*. Aus Ihren Versuchen über die Umwandlung des kohlensauren Mangans und des Manganhyperoxydhydrates durch Glühen in Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, folgern Sie, dafs letzteres aus den genannten Körpern ausschliefslich entstehe, wenn sie etwa eine Stunde in einem Gasmuffelofen oder in einem anderen Apparate, in welchem der Einflufs reducirender Gase ausgeschlossen ist, fast auf Weifsgluth erhitzt werden. Bei Rothgluth wird das Oxyd nicht vollständig zu Oxyduloxyd reducirt; beim Glühen über einer Gebläselampe jedoch ein Theil des Oxydoxyduls, in Folge des Eindringens reducirender Gase, weiter reducirt. — Um das Mangan mafsanalytisch zu bestimmen, lösen Dieselben eine Probe von nicht weniger als 0,25 g Mangangehalt in Salzsäure, oxydiren das Eisen mit Salpetersäure, setzen erforderlichen Falles noch so viel Eisenchlorid hinzu, dafs etwa ebenso viel Eisen wie Mangan zugegen ist, neutralisiren nahezu mit kohlensaurem Calcium und fügen 30 ccm Zinkchloridlösung hinzu, welche etwa 0,5 g Zink enthält. Der Zusatz von Eisen- und Zinkchlorid verhütet, dafs bei der nachfolgenden Behandlung mit angesäuerter Chlorkalklösung und dem Zufügen von kohlensaurem Calcium sich neben Manganhyperoxydhydrat auch Permanganat bilde. Falls dies dennoch entstanden sein sollte, so zerstöre man es durch Zusatz von etwa 2 ccm Weingeist. Der Niederschlag von Hyperoxydhydrat wird abfiltrirt, zunächst mit kaltem Wasser, dann mit solchem von 65° vollständig ausgewaschen und nunmehr das Filter sammt dem Niederschlage in eine titrirte, saure Ferrosulfatlösung gebracht. In dieser löst sich der Niederschlag schon in der Kälte auf, wobei das Hyperoxyd eine äquivalente Menge Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Der Ueberschufs des Ferrosalzes wird mit Kaliumdichromat bestimmt. — Bei Gegenwart von Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt und namentlich von Chrom giebt die Methode zu hohe Resultate für das Mangan.

P. Jannasch und C. J. Franzek[2]) haben eine Abhandlung

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 333. — [2]) Ber. 1891, 3204; Chem. News 64, 294.

„Ueber neue quantitative Trennungen des *Mangans* von *Nickel*, *Kobalt*, sowie von Nickel und Kobalt" veröffentlicht. Die Sonderung des Mangans vom Nickel gelingt unter genau denselben Bedingungen wie diejenige [1]) des ersteren vom Zink, nicht so aber die Trennung des Mangans vom Kobalt, weil der Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat stets erheblich kobalthaltig bleibt. Endlich fanden Sie in folgendem Verfahren einen Weg zur vollständigen Trennung von Mangan und Kobalt. Die Sulfate der beiden Metalle sind in Alkalidoppelcyanüre überzuführen, um danach Wasserstoffhyperoxyd einwirken zu lassen. Es resultirt sodann der Manganniederschlag völlig kobaltfrei. Auch die Trennung des Mangans von Nickel, sowie von Nickel und Kobalt gelingt in dieser Weise vollkommen. Für die Erreichung brauchbarer Resultate nach diesem Verfahren müssen ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

E. Donath [2]) wiederholte Seine [3]) Bemerkungen zu der „neuen *Mangan*- und *Zink*trennung" von Jannasch und Mac Gregory [4]), und zwar auf Anlaſs der Abhandlung von Jannasch und Franzek [5]) über die Trennung von Nickel und Kobalt, in welcher eine frühere, von Donath und Zeller [6]) veröffentlichte Arbeit nicht erwähnt wird.

P. Jannasch und R. Niederhofheim [7]) machten Mittheilungen über quantitative Metallscheidungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd, und zwar zunächst über die Trennung von *Zink* und *Mangan* nach einer neuen Methode. Das Verfahren von Jannasch und Franzek [8]) zur Scheidung des Mangans von Nickel und Kobalt, welches auf der Thatsache beruhte, daſs ersteres aus einer Lösung seiner Alkalidoppelcyanüre durch Wasserstoffhyperoxyd gefällt wird, nicht so aber letztere, läſst sich auch zur Trennung von Mangan und Zink verwerthen. — Was die Prioritätsansprüche von Donath [9]) für sich und Zeller betreffs der Trennung von Mangan und Zink

[1]) Vgl. Jannasch und Mac Gregory, diesen JB., S. 2485. — [2]) Ber. 1891, 3600. — [3]) Dieser JB., S. 2392. — [4]) Daselbst, S. 2485. — [5]) Daselbst, S. 2483. — [6]) JB. f. 1887, 2428. — [7]) Ber. 1891, 3945. — [8]) Dieser JB., S. 2483. — [9]) Daselbst, S. 2392.

in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd anlangt, so betont Jannasch, dafs Er und Mac Gregory[1]) zuerst die genauen Bedingungen zur Erzielung einer vollständigen Scheidung der beiden Metalle festgestellt haben. — Was nun das neue Verfahren zur Trennung des Mangans vom Zink anlangt, so wurden je 0,5 g der beiden Sulfate in einer Platinschale in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm einer 10procentigen Auflösung von Cyankalium versetzt, worauf Sie noch 10 ccm 25procentiger Kalilauge hinzufügten, bis zum fast völligen Verschwinden der Fällung umrührten und nun das Mangan mit 50 bis 60 ccm reiner Wasserstoffhyperoxydlösung unter 15 bis 20 Minuten langem Erhitzen auf siedendem Wasserbade ausfällten. Das Filtrat wurde in der Kälte mit concentrirter Salzsäure (30 ccm) übersättigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand wenigstens eine halbe Stunde lang auf 110 bis 115° erhitzt, mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, die Kieselsäure abfiltrirt und nun das Zink in der Siedehitze mit Soda ausgefällt, um es später als Oxyd zu wägen. Letzteres mufs in verdünnter Essigsäure vollständig löslich sein. Da der Manganniederschlag leicht etwas Kali einschliefst, so löse man ihn in verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von höchstens 0,3 g Oxalsäure und fälle das Mangan aus ammoniakalischer Lösung nochmals durch Wasserstoffhyperoxyd. — Dieselben gedenken demnächst über Trennungen des *Kupfers* von *Zink* und *Nickel*, des *Bleis* von Zink, sowie des *Wismuths* von Zink mit Hülfe von Wasserstoffhyperoxyd zu berichten. Betreffs des Verhaltens des Kupfers erwähnen Sie noch, dafs schwach ammoniakalische und wenig Ammoniumsalze enthaltende Lösungen dieses Metalles von überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd vollständig ausgefällt werden. Die Niederschläge sind dunkel graugrün und behalten ihre Farbe auch bei längerem Kochen. Die alkalischen Doppelcyanürlösungen des Kupfers werden bei längerem Kochen ebenfalls durch Wasserstoffhyperoxyd gefällt, während viele andere Metalle gelöst bleiben.

P. Jannasch und J. F. Mac Gregory[2]) haben ein neues

[1]) Diese Seite unten. — [2]) J. pr. Chem. [2] 43, 402; Chem. News 63, 255; 64, 182.

Verfahren angegeben zur quantitativen Trennung von *Mangan* und *Zink*, welches auf der leichten und vollständigen Umwandlung des ersteren Metalles in Manganhyperoxydhydrat beruht. Carnot[1]) ist der Erste gewesen, welcher Mangan mit Wasserstoffhyperoxyd ausgefällt und derart quantitativ bestimmt hat. Bei Ihren ersten Versuchen fanden Sie, dafs in der Hitze aus salmiakhaltiger ammoniakalischer Flüssigkeit aufser dem Mangan durch Wasserstoffhyperoxyd auch beträchtliche Mengen von Zinkoxyd niedergeschlagen werden. Durchaus befriedigende Resultate ergaben sich indefs bei sehr kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade, wenn erhebliche Mengen von Salmiak und Ammoniak zugegen waren, und wenn genau nach den folgenden Angaben verfahren wurde. Ein Gemisch von je 0,5 g der Sulfate von Mangan und Zink wurde in einer Porzellanschale in etwa 75 bis 100 ccm Wasser gelöst, nach schwachem Ansäuern durch Salzsäure mit viel Salmiak versetzt (zum mindesten 100 ccm einer 15- bis 20procentigen Lösung) und durch Ammoniak (60 bis 100 ccm einer concentrirten Lösung) sodann alkalisch gemacht, wobei keine durch Mangansalze bedingte Braunfärbung auftreten darf. Hiernach wurde in die mit einem Uhrglase bedeckte Schale in einem einzigen Male überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd gegeben (50 bis 60 ccm), wodurch das Mangan vollständig niederfiel. Sie erhitzten noch 10 bis 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt, filtrirten, wuschen die Fällung mit heifsem Ammoniakwasser und schliefslich mit heifsem Wasser vollständig aus. Der Niederschlag wurde durch starkes Glühen in Manganoxydoxydul übergeführt und gewogen. Um im Filtrate das Zink zu bestimmen, empfiehlt es sich, jenes in einer Platinschale zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand etwa eine Stunde lang auf 125 bis 150° zu erhitzen, sodann die Ammoniumsalze über einer Asbestschale zu verjagen, den Rückstand mit heifsem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufzunehmen und das Filtrat in der Hitze mit Soda zu fällen. — Dieselben fanden, dafs nach obiger Methode sich das Mangan auch vom *Nickel*, sowie wahrscheinlicher Weise vom *Kobalt* trennen läfst.

[1]) JB. f. 1889, 2395.

Ueber die Aufstellung internationaler Normalproben und Methoden für die Untersuchung von *Eisen* und *Stahl*, zunächst über die Bestimmung des *Kohlenstoffs*[1]), ist bereits im vorigen Jahre[2]) berichtet worden.

R. Namias[3]) versetzt zur Bestimmung des *Eisens* in Form von Oxydul die mit Salzsäure angesäuerte Auflösung des letzteren mit überschüssiger Kaliumdichromatlösung von bekanntem Wirkungswerthe, fügt dann Jodlösung (1 bis 2 Tropfen) und Stärkekleister hinzu und titrirt mit Zinnchlorürlösung. Hierbei wird zuerst das überschüssige Dichromat, dann das Jod und zuletzt erst das entstandene Ferrisalz reducirt. Sobald die blaue Farbe der Jodstärke verschwunden ist, findet sich kein Dichromat mehr vor, während das Eisenoxydsalz noch intact ist. Es gelingt somit leicht, den Ueberschufs an Dichromat und durch Abziehen desselben von der angewendeten Menge diejenige des reducirten Dichromats zu finden, woraus sich die Menge des Eisens ableiten läfst.

L. Roos[4]) bestimmt kleine Mengen von *Eisen* auf colorimetrischem Wege in ähnlicher Weise mit Schwefelcyankalium wie Jolles[5]) und Proskauer[6]). Zur Herstellung der Eisenlösung löst Er 1 g Eisen in Königswasser, verdampft zur Trockne und nimmt mit 1 Liter Wasser auf. Die Rhodankaliumlösung ist eine 5procentige. Die Eisenlösung wird jedesmal vor den Bestimmungen so verdünnt, dafs sie 0,01 g Eisen im Liter enthält. — Um in *Weinen* das Eisen zu bestimmen, löst man die Asche von 25 ccm Wein in 2 bis 3 ccm verdünnter Salzsäure, bringt die Lösung auf das ursprüngliche Volum des Weines und führt nun die colorimetrische Bestimmung aus.

J. Riban[7]) hat über die colorimetrische Bestimmung des *Eisens* mit Hülfe von Rhodankalium[8]), sowie über einige weitere *gefärbte Verbindungen* des Eisens berichtet. Jene Methode giebt falsche Resultate, sei es, dafs man mit den Sulfocyanaten, den

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 52 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1890, 2418. — [3]) Gazz. chim. ital. 1891 a, 473. — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 732. — [5]) JB. f. 1889, 2397. — [6]) Daselbst. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 6, 916. — [8]) Vgl. JB. f. 1889, 2397.

Acetaten oder Tartraten (weinsaurem Eisenoxyd-Alkali) arbeitet, weil bei der Verdünnung der Lösungen mit Wasser Dissociation stattfindet.

A. J. Rossi[1]) machte Mittheilungen über einige Methoden zur Analyse von *Eisen*. — Zur Bestimmung des *Phosphors* soll man 0,5 bis 1 g Eisen mit 10 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 zur Dickflüssigkeit verdampfen, darauf 4 ccm der gleichen Säure und 1 ccm concentrirter Salzsäure oder 2 ccm der ersteren und 3 ccm der letzteren Säure hinzufügen, sowie bis zur völligen Auflösung erwärmen. Wenn Kieselsäure zugegen ist, so verdünnt man, filtrirt und verdampft bis auf 5 oder 6 ccm. Sodann wird in 50 ccm einer nach Seiner Vorschrift bereiteten Molybdänlösung gegossen, zwei Stunden lang bei 50 bis 60° beiseite gestellt, durch ein gewogenes Filter gegossen, mit stark verdünnter Salpetersäure ausgewaschen und der getrocknete Niederschlag gewogen. Durch Multiplication des Gewichtes desselben mit 0,0163 ergiebt sich die Menge des Phosphors in der abgewogenen Eisenprobe. — Um das *Aluminium* zu ermitteln, röstet man 10 g Eisen in der Muffel vollständig, reducirt sodann mit Wasserstoff, verflüchtigt das Eisen mit Chlor, erhitzt den Rückstand mit 2 Thln. Aetzkalk, nimmt mit Salzsäure auf, scheidet die Kieselsäure ab, fällt Reste von Eisenoxyd, die Thonerde und die Phosphorsäure mit Ammoniumacetat, glüht den Niederschlag, verjagt das Eisen durch Erhitzen mit Salzsäuregas und wägt schliefslich Thonerde und Phosphorsäure zusammen. Durch Abziehen der letzteren ergiebt sich die Menge der Thonerde. Auch die Methode von Carnot[2]) ist anwendbar. — Für die Bestimmung des *Siliciums* dient ein von Drown[3]) angegebenes Verfahren, welcher neuerdings in folgender Weise vorgeht. Man oxydirt das fragliche Eisen mit Kaliumdisulfat bei Rothgluth, löst die Schmelze in heifsem Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab. Wenn *Ferrosilicium* zu analysiren ist, so dient die Methode von Clerc[4]).

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 727. — [2]) JB. f. 1890, 2430. — [3]) Drown und Shimer, JB. f. 1880, 1169 f. — [4]) JB. f. 1890, 2423.

H. H. B. Shepherd[1]) hat die Glaser'sche[2]) Methode zur Bestimmung von *Eisenoxyd* und *Thonerde* in *Phosphaten* in folgender Weise abgeändert. Man löst 2,5 g des Phosphates in 10 ccm Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, kocht, setzt 10 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, läfst unter häufigem Umrühren fünf Minuten lang stehen, setzt Alkohol von 95 Proc. hinzu, läfst erkalten, füllt mit letzterem zu 250 ccm auf und schüttelt um. Nach einer Stunde wird filtrirt, wonach 200 ccm der Flüssigkeit vorsichtig stark einzudampfen sind. Wenn organische Stoffe zugegen sind, so verdampfe man zur Syrupdicke. Man verdünnt nun mit 50 bis 100 ccm Wasser, kocht kurze Zeit lang mit Brom oder einem anderen Oxydationsmittel, setzt überschüssiges Ammoniak hinzu, kocht etwa eine halbe Stunde lang, läfst erkalten, versetzt abermals mit Ammoniak, filtrirt, wäscht mit heifser Salmiaklösung aus, glüht und wägt das Gemisch von Eisen- und Aluminiumphosphat. In demselben wird die Phosphorsäure bestimmt, um durch Abziehen derselben von dem Gewichte der Phosphate die Menge von Eisenoxyd und Thonerde zu finden. — Sollte das gemischte Eisen- und Thonerdephosphat noch Magnesium enthalten, so ist nach Teschemacher und Smith (daselbst) der Niederschlag mit Wasser und etwas Ammoniumnitrat zu kochen, bis das Magnesium entfernt ist.

F. Beilstein und R. Luther[3]) gaben ein neues Verfahren an, um *Eisenoxyd* und *Thonerde* von einander zu trennen und beide gewichtsanalytisch zu bestimmen. Die Trennung gründet sich auf die ungleiche Löslichkeit der basischen *Nitrate* der beiden Oxyde in Salzlösungen, namentlich in schwefelsaurem Ammonium, von welchem das Thonerdesalz in der Kälte sehr leicht, das Eisenoxydsalz aber nicht aufgenommen wird. Man verfahre folgendermafsen zur Ausführung der Trennung. Die gefällten Oxyde werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft und auf dem Wasserbade weiter erhitzt, bis keine sauren

---

[1]) Chem. News 63, 251. — [2]) JB. f. 1889, 2388; vgl. auch JB. f. 1890, 2437 f. — [3]) N. Petersb. Acad. Bull. 34, 155.

Dämpfe mehr entweichen. Sodann kocht man den Rückstand 10 Minuten lang mit Wasser, läfst erkalten, setzt 2 bis 3 ccm einer 10procentigen Auflösung von Ammoniumsulfat hinzu, läfst absitzen und filtrirt das basisch salpetersaure Eisenoxyd ab, welches zunächst mit einer verdünnten, kalten, schliefslich mit einer heifsen Auflösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen wird. Es empfiehlt sich, den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure aufzulösen und die Fällung zu wiederholen.

C. Marchal und J. Wiernik [1]) haben eine neue Methode zur vollständigen Trennung von *Eisen*, *Aluminium* und *Chrom* angegeben. Frisch gefälltes *Manganhyperoxyd* oxydirt in der Wärme sehr leicht Eisenoxydul zu Oxyd [2]) und Chromoxyd zu Chromsäure, während die Thonerde unverändert bleibt. Man bringt am besten die Metalle in schwefelsaure Lösung, fügt Soda hinzu, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, löst diesen mit einem Tropfen Salz- oder Schwefelsäure wieder auf und rührt nun das Manganhyperoxyd ein, worauf man 10 Minuten lang zum Kochen erhitzt. War die Menge des Oxydationsmittels eine ausreichende, so ist alles Eisen in Oxyd und das Chrom in Chromsäure verwandelt. Das Eisen fällt vollständig nieder [2]), während Aluminium und Chrom gelöst bleiben; um das erstere von dem überschüssigen Manganhyperoxyd zu trennen, löst man den Niederschlag in Salzsäure und fällt das Eisen in bekannter Weise mit essigsaurem Natrium. Wenn man die obige thonerde- und chromsäurehaltige Flüssigkeit bei Siedehitze mit Ammoniak behandelt, so fällt die Thonerde neben etwas Mangan aus, welche Körper sich ebenfalls in salzsaurer Auflösung durch Natriumacetat trennen lassen. Aus dem Filtrate vom obigen Ammoniakniederschlage läfst sich das Chrom nach der Reduction zu Chromoxyd durch Ammoniak niederschlagen.

A. Ziegler [3]) machte weitere [4]) Mittheilungen über die Analyse von *Ferrochrom*, *Ferroaluminium* und *Ferrowolfram*, sowie von *Ferrosilicium* und *Ferrotitan*. Er hat gefunden, dafs beim

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 511. — [2]) Vgl. Kynaston, JB. f. 1883, 1697. — [3]) Dingl. pol. J. 279, 163; Monit. scientif. [4] 5, 705. — [4]) JB. f. 1889, 2414; f. 1890, 2428, 2455, 2457.

Aufschliefsen der Substanzen mit Alkalinitrat und -carbonat (resp. Alkalidisulfat) neben dem Salpeter als wirksames Princip das sich während des Processes bildende Aetzalkali reagirt. Daher verwendet Er jetzt von vornherein ein Gemisch von Aetzkali (6 g) und Salpeter (3 g) zum Aufschliefsen der gebeutelten Legirungen (0,5 g). Die Erhitzung geschieht in einem Silbertiegel und mit rufsender Flamme. — Bei der Analyse von *Ferrochrom* wird die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, sodann etwa eine halbe Stunde lang mit Kohlensäure behandelt, zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtrirt, um den Niederschlag mit sodahaltigem Wasser auszuwaschen. Im Filtrate bestimmt man Chrom- und Kieselsäure, im Rückstande Eisen, Mangan, die Hauptmenge des Siliciums u. s. w. Am einfachsten bestimmt man das letztere durch Schmelzen der Legirung mit Natriumdisulfat bei nur mäfsiger Temperatur, um die Bildung schwer löslicher, basischer Sulfate zu verhüten. Es ist dann unnöthig, nach dem Aufschliefsen nochmals Disulfit hinzuzusetzen. Für die Phosphor- und Schwefelbestimmung wird die Legirung (2 g) mit Natriumnitrat (9 g) und Aetzkali (18 g) aufgeschlossen. — Das Aufschliefsen des *Ferroaluminiums* geschieht ebenso wie dasjenige des Ferrochroms. Das Einleiten von Kohlensäure in den Auszug der Schmelze und das Eindampfen unterbleibt hier, damit das entstandene Natriumaluminat nicht zersetzt werde. Das Verfahren von Stead [1]) ist für aluminiumreiche Legirungen nicht zu empfehlen. — Bei der Aufschliefsung des *Ferrowolframs* kann man ebenso verfahren wie beim Ferrochrom. Für die weitere Analyse ist das früher [2]) Gesagte zu berücksichtigen. — *Ferrosilicium* läfst sich auch mit Natriumdisulfat aufschliefsen. — *Ferrotitan* kann man durch Erhitzen mit Salpeter und Aetzkali im Silbertiegel nicht vollständig zersetzen. Man schliefse daher 0,5 g der gebeutelten Substanz mit Natriumdisulfat auf und lauge mit kaltem Wasser aus, wobei die Kieselsäure zurückbleibt. Das Filtrat wird auf ein Liter gebracht, mit Ammoniak theilweise abgestumpft, mit schwefliger Säure langsam bis zum Sieden erhitzt, sodann etwa anderthalb bis

---

[1]) JB. f. 1889, 2389. — [2]) JB. f. 1889, 2414; f. 1890, 2455, 2457.

zwei Stunden gekocht, wobei man das verdampfende Wasser ersetzt. Die so resultirende, noch etwas eisenhaltige Fällung vom Metatitansäurehydrat wird mit etwa 4procentiger Essigsäure ausgewaschen und das klare Filtrat nochmals mit etwas Ammoniak und schwefliger Säure gekocht, um zu sehen, ob alle Titansäure gefällt ist. Das erhaltene Metatitansäurehydrat glüht man, schmilzt es mit Disulfat, laugt es mit kaltem Wasser aus und behandelt diese Lösung genau ebenso wie jene erste u. s. w. Durch Glühen des schliefslich erhaltenen reinen Metatitansäurehydrats mit kohlensaurem Ammonium resultirt hellgraubräunliche Titansäure, welche aber während des Glühens tief citronengelb, nahezu orangefarben aussieht.

Die Abhandlung von C. Kraufs [1]) über die Trennung und Bestimmung von *Nickel* und *Kobalt* ist auch anderweitig [2]) in gröfseren Auszügen erschienen.

G. C. Stone [3]) hat die Wirkung von Ammoniumsalzen auf die Fällung des *Zinks* als Phosphat untersucht. Wenn bei letzterer dreimal so viel Phosphorsalz angewendet wird, als erforderlich ist, so lösen Chlorammonium, schwefelsaures und salpetersaures Ammonium keine merkliche Mengen von *Zinkphosphat* auf, während dies hingegen essigsaures Ammonium, namentlich in der Hitze, thut. Es ist daher rathsam, bei Anwesenheit von viel freiem Ammoniak dieses durch Mineralsäuren nahezu abzustumpfen oder es zu verdampfen, bevor mit Essigsäure schwach angesäuert wird.

D. F. Moldenhauer [4]) hat über Fehlerquellen bei der Titrirung des *Zinks* mit Ferrocyankalium in ammoniakalischer Flüssigkeit, sowie über die Vermeidung derselben berichtet. Die Ferrocyankaliumlösung wird am Lichte bald goldgelb und setzt nach längerer Zeit einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat ab. Um dies zu verhindern, setze man einem Liter der Lösung 1 bis 2 g Aetzkali hinzu und verwahre sie im Dunkeln. Derselbe machte

---

[1]) JB. f. 1889, 2404. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 227 (Ausz.); Chem. News 63, 254, 264, 280, 293 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1891a, 810. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 223.

weitere [1]) Angaben über die Herstellung des Kupfersulfat-Reagenspapieres, welches zum Erkennen des Endpunktes der Titrirung dient. Bei Gegenwart von viel Eisenoxyd wird etwas zu wenig Ferrocyankalium verbraucht, bei Anwesenheit von Mangan oder Magnesium aber etwas zu viel. Calcium, Strontium, Aluminium, Blei u. s. w. üben dagegen keinerlei Einflufs auf die Titrirungen aus. Er empfiehlt, bei der Analyse von *Zinkerzen* in folgender Weise zu verfahren. Man löst 2,5 g der letzteren in Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure, verdünnt und bringt unfiltrirt auf 250 ccm. Sodann werden 50 ccm der Flüssigkeit mit 10 ccm Ammoniak und 5 ccm einer Lösung versetzt, welche in 100 ccm 5 g festes, kohlensaures Ammonium, 5 g Salmiak und 10 ccm Ammoniak enthält. Man erhitzt, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, läfst erkalten, setzt 1 bis 2 ccm einer 10 procentigen Natriumphosphatlösung hinzu, um Magnesium und Mangan abzuscheiden, und tritrirt bald darauf mit der Ferrocyankaliumlösung, ohne zuvor filtrirt zu haben.

C. Luckow [2]) hat über mafsanalytische Bestimmungsmethoden und analytische Trennungsmethoden mit *Ferro-* und *Ferricyankalium* berichtet, als Beitrag zur näheren Kenntnifs der *Ferro-* und *Ferricyanmetalle*. Er fand, dafs man das Ferricyankalium zur volumetrischen Bestimmung verschiedener *Metalle* auch bei Gegenwart von Eisenoxyd in saurer Lösung anwenden kann. Ferrocyankalium erzeugt in den Lösungen der niederen und höheren Oxydationsstufen der verschiedenen Metalle — aufser Gold- und Platinoxyd, Antimon- und Arsensäuren — Niederschläge, während Ferricyankalium diese in den Lösungen von Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Eisen-, Mangan-, Uran- und Zinnoxyd nicht giebt. Dieses Verhalten der beiden Doppelcyanüre macht es möglich, einige Metalle neben anderen mafsanalytisch zu bestimmen, sowie diese in unlöslicher Form abzuscheiden und auch gewichtsanalytisch zu bestimmen. So kann beispielsweise das *Zink* in essigsaurer oder salpetersaurer Lösung sehr genau neben Blei mit Ferricyankalium titrirt und gewichtsanalytisch bestimmt

---

[1]) JB. f. 1889, 2407. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1491.

werden, während sich im Filtrate das *Blei* ebenso mit Ferrocyankalium bestimmen läfst. *Zinnoxyd* läfst sich in seiner mit Oxalsäure verdampften Lösung nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure sehr leicht mit Ferrocyankalium mafs- und gewichtsanalytisch bestimmen, sowie von *Antimon-* und *Arsensäure* trennen. Die Lösung des Ferricyankaliums ist durch Aufbewahren in braunen Flaschen vor Zersetzung zu schützen. Beim Umkrystallisiren des Salzes soll die Temperatur 50 bis 60° nicht überschritten werden. Die Lösung darf durch Bleisalze nicht gefällt werden; anderenfalls würde sie Ferrocyankalium enthalten. — Zur Erkennung der Endreaction bei der Titrirung mit Ferro- oder Ferricyankalium dient die Tüpfelmethode, wobei man Indicatoren anwendet, welche entweder das Ausgefälltsein des Metalles oder aber die Gegenwart eines geringen Ueberschusses des Fällungsmittels anzeigen. Derselbe hat Angaben über die Art dieser Prüfungen gemacht. Man kann auch von vornherein einen Ueberschufs von Ferro- oder Ferricyankalium anwenden und im Filtrate den Rest der letzteren bestimmen, sofern die Filtration keine Schwierigkeiten darbietet.

H. N. Warren[1]) verfährt folgendermafsen, um rasch *Cadmium* von *Kupfer* zu trennen. Die salpetersaure Lösung der Metalle wird mit Seignettesalz und Natronlauge versetzt, die alkalische Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, wobei sie klar bleiben mufs, nach und nach mit Glucoselösung bis zur vollständigen Reduction versetzt, das ausfallende Kupferoxydul abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht, mit etwas Salpetersäure befeuchtet, abermals geglüht und das so erhaltene Kupferoxyd gewogen[2]). Das Filtrat enthält das gesammte Cadmium, welches, bei gleichzeitiger Gegenwart von Zink, nach dem Ansäuern in der Wärme durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, wonach der gewaschene Niederschlag in Salpetersäure zu lösen und das Cadmium als Carbonat durch Soda niederzuschlagen ist. Aus dem Filtrate vom Schwefelcadmium läfst sich dann durch Alkalischmachen und Zusatz von Schwefel-

[1]) Chem. News 63, 193. — [2]) Vgl. auch Lagrange, JB. f. 1874, 995, welcher das Kupfer mit Glucoselösung titrirt.

ammonium das *Zink* niederschlagen. Das Schwefelzink wird in Salzsäure gelöst, um hiernach die alkalisch gemachte Lösung abermals mit Schwefelammonium auszufällen.

J. S. C. Wells[1]) gab eine neue Methode zur Trennung von *Kupfer* und *Cadmium* an. Zu der neutralen, von Ammoniumsalzen freien Auflösung der beiden Metalle fügt man unterschwefligsaures Natrium bis zur Entfärbung und hiernach Soda, wodurch das Cadmium als Carbonat gefällt wird. Wenn das Filtrat mit Salzsäure gekocht wird, so fällt das Kupfer als Sulfid nieder.

A. W. Warwick[2]) hat Untersuchungen über die Cyankaliumprobe zur Bestimmung des *Bleis* in *Bleierzen* angestellt. Er erkannte die Methode als zweckentsprechend. Die Angabe Cooper's[3]), dafs Bleierze, welche andere reducirbare Metalle enthalten, ein Bleikorn mit erheblichen Mengen jener Metalle liefern können, ist richtig. Bei der Analyse solcher Erze kann obige Methode nicht angewendet werden.

W. J. Cooper[4]) bemerkte zur obigen Abhandlung von Warwick[5]) über die Cyankaliumprobe zur Bestimmung des *Bleis* in *Bleierzen*, dafs Er bei der Analyse eines Eisen, Kupfer und Blei enthaltenden Minerals ein Metallkorn erhalten habe, welches alles Blei, aber auch eine beträchtliche Menge von Kupfer und etwas Eisen enthielt.

J. Pinette[6]) hatte einen Beitrag geliefert zur Untersuchung von *Conservebüchsen* auf Grundlage des deutschen Reichsgesetzes vom 25. Juni 1887, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen. Nach diesem Gesetze dürfen Efs-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Flüssigkeitsmafse nicht mit einer mehr als 1 Proc. Blei enthaltenden Legirung verzinnt oder mit einer mehr als 10 Proc. Blei enthaltenden gelöthet sein. Conservebüchsen müssen auf der Innenseite ebenfalls jenen Ansprüchen genügen. Um die Verzinnung der Büchsen zu untersuchen, zer-

---

[1]) Chem. News 64, 294. — [2]) Daselbst 63, 30, 145. — [3]) Nachstehende Arbeit. — [4]) Chem. News 63, 73. — [5]) Diese Seite. — [6]) Chemikerzeitung 1891, 1109.

schneidet Er das reine Blech und behandelt es mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, bis der ganze *Zinn*überzug sich abgelöst hat, wobei die Blechstückchen schwarz werden. Sodann spült man die letzteren ab, verdampft die trübe salpetersaure Flüssigkeit zur Trockne, um die Zinnsäure völlig unlöslich zu machen, nimmt mit heifser, concentrirter Salpetersäure auf, um alles Eisen- und Bleisalz wieder zu lösen, filtrirt in der Wärme und wägt die Zinnsäure. Aus dem Filtrate fällt Er das *Blei* durch Schwefelsäure unter Verdampfen und wägt als Bleisulfat. — Bei der Untersuchung der Löthstellen ist zu bedenken, dafs diese bei einer und derselben Büchse sehr verschiedene Zusammensetzung haben können. Namentlich zum definitiven Verschlusse wird oft ein sehr stark bleihaltiges *Loth* verwendet.

W. Lachaud und C. Lepierre[1]) haben ein neues Verfahren zur Bestimmung des *chromsauren Bleis* im käuflichen *Chromgelb* angegeben. Wie Sie[2]) gezeigt haben, wird neutrales, chromsaures Blei durch verdünnte Kalilauge in basisch chromsaures Blei und neutrales chromsaures Kalium umgesetzt und zwar gemäfs der Gleichung: $2\,PbCrO_4 + 2\,KOH = PbCrO_4 . PbO + K_2CrO_4 + H_2O$. Wenn man die so erhaltene alkalische Lösung mit einer concentrirten, starken Säure versetzt, so entsteht wieder neutrales, chromsaures Blei. Unter Beobachtung gewisser Bedingungen kann man aus der Menge des im ersteren Falle abgestumpften Aetzkalis diejenige des neutralen, chromsauren Bleis ableiten. Das dazu dienende Verfahren ist folgendes: Man schüttelt 2 g des fraglichen Chromgelbs in einer Flasche (mit Glasstopfen) mit 20 ccm zweifach normaler Kalilauge, bis die gelben Körnchen des neutralen Chromates verschwunden sind, wobei sich das basische Chromat abscheidet, verdünnt, filtrirt und titrirt das Filtrat mit Schwefelsäure in Anwesenheit von Phenolphtaleïn. Es liegen nun die Daten zur Berechnung vor. Will man letztere ersparen, so stellt man eine Kalilauge her, welche 17,337 g Aetzkali im Liter enthält, und eine derselben Volum für Volum genau entsprechende Schwefelsäure,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 6, 235. — [2]) Dieser JB., S. 569.

wägt 2 g des zu prüfenden Chromgelbes ab, schüttelt diese mit 40 ccm der Lauge und verfährt dann wie oben. Jeder $^1/_{10}$ ccm Unterschied zwischen den verbrauchten Mengen Lauge und Säure entspricht $^1/_2$ Proc. neutralen chromsauren Bleies in dem Chromgelb.

P. Jannasch und P. Etz [1]) machten Mittheilungen „über neue quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrome“, und zwar zunächst über die Trennung von *Wismuth* und *Cadmium*. Wenn man die bei 100° vollständig getrockneten Sulfide der beiden Metalle in einem Porcellanschiffchen mit einem von Bromdampf beladenen Luftstrome zunächst in der Kälte, dann in gelinder Wärme behandelt, so destillirt alles Wismuth als Bromid ab, während das gesammte Bromcadmium hinterbleibt. Waren die Sulfide nicht ganz trocken, so bildete sich etwas basisches Wismuthsalz, welches nicht flüchtig ist.

W. Remmler [2]) benutzt zur Trennung von *Wismuth* und *Blei* die gröfsere Flüchtigkeit des Wismuthchlorids gegenüber derjenigen des Chlorbleies, wobei Er im Schwefeldampfe erhitzt. Dazu dient ein in der Originalabhandlung beschriebener, einfacher *Apparat*, in welchem das zu untersuchende Gemisch mit Chlor behandelt wird. Schwefelwismuth wird bei der Temperatur des siedenden Schwefels vollständig in *Chlorwismuth* verwandelt, welches sich verflüchtigt. Schwefelblei geht bei derselben Temperatur nur oberflächlich in Chlorblei über, dagegen vollständig bei der Siedehitze des Xylols. Wenn ein Gemisch der beiden Sulfide vorliegt, so behandele man zunächst eine Stunde lang im Xylolkocher, dann eine Stunde im Schwefeldampfe mit Chlorgas.

W. Hampe [3]) hat über die Bestimmung des *Wismuths* in der bei Röfsler's [4]) Verfahren zur Raffinirung des *Blicksilbers* abfallenden *Schlacke* gearbeitet. Er verfährt bei der vollständigen Analyse der letzteren folgendermafsen, um die Anschliefsung zu erzielen. Die Schlacke wird mit Salpetersäure behandelt, sodann zur Trockne verdampft, mit Salpetersäure und Wasser

[1]) Ber. 1891, 3746. — [2]) Daselbst, S. 3554. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 410. — [4]) JB. f. 1889, 2624.

ausgelaugt, sowie der gewaschene Rückstand von Kieselsäure und Silicaten endlich mit Soda im Platintiegel geschmolzen. Die Schmelze behandelt man wiederum mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne u. s. w. Handelt es sich um die bloſse Wismuthbestimmung, so kann man einfach 1 g der Schlacke längere Zeit in einer Platinschale mit etwa 15 ccm Salpetersäure erwärmen, dann etwa 10 ccm concentrirte Fluſssäure hinzufügen und nach Auflösung der Schlacke mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzen. Es wird darauf zur Trockne verdampft, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und etwas ungelöst bleibender Graphit abfiltrirt. Aus dem neutralisirten Filtrate fällt man mit Ammoniak Wismuth, Blei und Eisen, kocht auf und filtrirt. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt, die neue Abscheidung wieder in Salpetersäure gelöst und die von Schwefelwasserstoff durch Kochen und von Schwefel durch Filtriren befreite Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammonium gefällt, um alles Blei und Wismuth niederzuschlagen. Den Niederschlag löst man mit Salzsäure, dampft fast zur Trockne ein und setzt viel heiſses Wasser hinzu, wodurch alles Chlorblei in Lösung gehalten und das Wismuth als Oxychlorid (BiOCl) gefällt wird. Letzteres wird in Salpetersäure gelöst, worauf man abermals mit kohlensaurem Ammonium ausfällt, das getrocknete kohlensaure Wismuth vorsichtig glüht und das so erhaltene Wismuthoxyd wägt. — Der Obige hat die Zusammensetzung einer *Schlacke* von der Silberraffinirung nach obigem Verfahren mitgetheilt.

Nach H. Baubigny [1]) läſst sich das *Thallium* in Form des Jodürs bestimmen [2]), wenn man gewisse Regeln beobachtet. Man soll die Fällung in der Hitze vornehmen, dabei einen Ueberschuſs von Jodkalium anwenden und in neutraler Flüssigkeit arbeiten. Nach der Fällung soll letztere noch wenigstens 1 Proc. Jodkalium enthalten. Der Niederschlag wird unter Decantation zunächst mit 1 procentiger Kaliumjodidlösung, sodann mit 80- bis 82grädigem Alkohol ausgewaschen und später getrocknet. Natürlich muſs das

[1]) Compt. rend. 113, 544. — [2]) Siehe Willm, in der JB. f. 1864, 250 f. besprochenen Abhandlung; Werther, JB. f. 1864, 712.

Thallium sich vor Zusatz des Jodkaliums als Oxydul vorfinden. Sollte es als Oxyd vorliegen, so reducirt man es mit schwefliger Säure. Um das Thalliumjodür zu wägen, trennt man es möglichst vollständig vom Filter, befeuchtet dieses mit etwas heifser Salpetersäure, wobei das Jodür zersetzt wird, wäscht das Filter mit heifsem Wasser aus, verdampft das Filtrat in einem gewogenen Porcellantiegel unter Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne, giebt zum Rückstande einen Tropfen concentrirter Jodwasserstoffsäure, erhitzt einige Stunden lang auf 170°, um etwas abgeschiedenes freies Jod zu verjagen, und bringt hiernach die Hauptmenge des Jodürs in den Tiegel, um es sodann zu wägen.

J. H. Long [1]) bemerkte zur Abhandlung von Baubigny [2]) über die Bestimmung des *Thalliums*, dafs Dieser vollständig des Ersteren [3]) Untersuchungen über denselben Gegenstand übersehen habe. Er selbst habe die Löslichkeit von Thalliumjodür unter verschiedenen Bedingungen festgestellt und dabei Resultate erhalten, welche von denjenigen Baubigny's nicht wesentlich abweichen. Das Sammeln und Wägen des Niederschlages auf einem Gooch'schen [4]) Filter, welches Long empfahl, ist jedenfalls viel genauer und praktischer als das von Baubigny befolgte Verfahren.

E. F. Smith und R. H. Bradbury [5]) haben die Bestimmung von *Molybdän-* und *Wolframsäure* studirt, wobei die Säuren als Baryum-, Calcium-, Strontium-, Blei-, Silber-, Cadmium-, Wismuth- und Kobaltsalze abgeschieden wurden. — *Molybdänsaures Baryum* fällt beim Vermischen kalter Lösungen von molybdänsaurem Natrium und Chlorbaryum quantitativ nieder. Es ist in Säuren vollständig löslich und wird von einer verdünnten Ammoniumnitratlösung leichter als von reinem Wasser aufgenommen. 1 Thl. des Salzes wird von 17200 Thln. Wasser bei 23° gelöst. Aus heifsen Flüssigkeiten fällt das molybdänsaure Baryum nicht ganz vollständig aus. — *Wolframsaures Baryum* bildet einen schweren, weifsen Niederschlag, welcher in Ammoniumnitrat ent-

1) Chem. News. 64, 296 (Corresp.). — 2) Dieser JB., S. 2498. — 3) JB. f. 1888, 2556. — 4) JB. f. 1878, 1039. — 5) Ber. 1891, 2930.

haltendem Wasser leichter als in reinem löslich ist. Verdünnte Säuren zersetzen es in der Hitze unter Abscheidung gelber Wolframsäure. Das Salz fällt beim Versetzen der heifsen Lösungen von wolframsaurem Natrium und Chlorbaryum quantitativ aus. — Das *molybdänsaure Strontium* ähnelt im Aussehen dem Baryumsalze, ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich in der Hitze leicht. Es ist daher nicht sehr geeignet für die Bestimmung der Molybdänsäure. 1 Thl. desselben wird bei 17° von 9600 Thln. Wasser aufgenommen. Ein Zusatz von Alkohol bei der Ausfällung des Salzes liefs zu hohe Resultate finden. Auch bei der Bestimmung der *Wolframsäure* als *Strontiumsalz* wurden keine befriedigenden Ergebnisse erhalten. — *Molybdänsaures Calcium* fällt als weifse, körnige Masse nieder, wenn man die Lösungen von molybdänsaurem Natrium und Chlorcalcium vermischt, sodann Alkohol hinzusetzt oder erhitzt. Ein Zusatz von $^1/_8$ Vol. Essigsäure zu der Flüssigkeit verhindert die Fällung. Unter Einhaltung gewisser Bedingungen läfst sich die Molybdänsäure quantitativ als Calciumsalz ausfällen und bestimmen. — Das *wolframsaure Calcium* ähnelt dem Molybdate in mancher Beziehung, kann aber für die quantitative Bestimmung der Wolframsäure nicht verwendet werden. — *Molybdänsaures Blei* bildet einen weifsen, körnigen Niederschlag, welcher im feuchten Zustande in Salpetersäure und Natronlauge löslich ist, aber anscheinend nicht mehr nach dem Erhitzen. Die quantitativen Bestimmungen der Molybdänsäure als Bleisalz gaben gute Resultate [1]. — *Wolframsaures Blei* bildet einen weifsen, käsigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Um es klar absetzen zu machen, füge man salpetersaures Ammonium hinzu, welches jenes Salz nicht in Lösung bringt. Bei der Ausfällung von wolframsaurem Natrium mit essigsaurem Blei in der Siedehitze und unter Zugabe von salpetersaurem Ammonium wurden gute quantitative Resultate erhalten. — *Molybdänsaures* und *wolframsaures Silber* fallen bei Zusatz von Silbernitrat zu Lösungen von molybdänsaurem oder wolframsaurem Natrium sofort nieder.

---

[1] Vgl. Zettnow, JB. f. 1867, 267.

Molybdänsaures Silber bildet einen weifsen, käsigen Niederschlag, welcher in Wasser einigermafsen, in Salpetersäure, Cyankalium-lösung und Natronlauge leicht löslich ist. Beim Erhitzen wird es purpurroth und schmilzt in geringer Hitze zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Nach dem Erkalten ist die Masse in Cyankalium noch löslich. Wolframsaures Silber, welches feiner vertheilt niederfällt als das Molybdat, ist gelb, in Wasser wenig löslich, schmilzt schwieriger und ist in der Hitze dunkler purpurroth. Beide Salze sind für die Bestimmung der bezüglichen Säuren ungeeignet. — *Molybdänsaures Cadmium* ist körnig, in Wasser nicht, im feuchten Zustande in Ammoniak, Säuren und Cyankalium löslich. Die Bestimmung der Molybdänsäure als Cadmiumsalz lieferte gute Ergebnisse, sei es, dafs Sie in der Hitze oder in der Kälte fällten, mit heifsem oder kaltem Wasser auswuschen. Das *wolframsaure Cadmium* ähnelt dem Molybdate. Es ist zur Bestimmung der Wolframsäure geeignet. — Die *Wismuthsalze* beider Säuren sind in Wasser unlöslich. — *Molybdänsaures Kobalt* ist in Wasser löslich, scheint aber in der Hitze theilweise auszufallen. *Wolframsaures Kobalt* ist violettroth gefärbt. Aus verdünnten Flüssigkeiten scheidet es sich nur sehr unvollständig ab.

R. Namias[1]) hat über die Bestimmung des *Wolframs* in darin reichen *Legirungen* und im *Stahl* Mittheilungen gemacht. Was die Analyse wolframreicher Legirungen anlangt, so hat Er gefunden, dafs die Oxydation eine vollständige ist, wenn das fein gepulverte Metall mit einer concentrirten Auflösung von Aetznatron oder besser von Soda und Bromwasser 1 bis 2 Stunden lang fast zum Sieden erhitzt wird. Dabei bleiben Eisen und andere Metalle ungelöst, während das Wolfram als wolframsaures Natrium und das Silicium als kieselsaures Natrium in Lösung gehen. (Auch das an der Luft geglühte Metall kann in der beschriebenen Weise behandelt werden, wobei aber nicht alles Silicium in Lösung geht.) Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure mehrmals zur Trockne gebracht, wobei ein Gemisch von Wolfram- und Kieselsäure zurückbleibt. Dieses zieht man mit Ammoniak

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 728.

in der Wärme aus, filtrirt von der ungelösten Kieselsäure ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und verdampft wiederholt zur Trockne. Die hinterbleibende Wolframsäure wird mit einer 5- bis 10procentigen Auflösung von salpetersaurem Ammonium gewaschen, dann geglüht. In sehr ähnlicher Weise hatte Preufser[1]) gearbeitet. Zur Bestimmung der Wolfram- und Kieselsäure neben einander kann man auch das Gemisch der beiden reinen Säuren im Platintiegel $^1/_2$ Stunde lang im Wasserstoffstrome schwach glühen und das resultirende Gemisch von Kieselsäure und metallischem Wolfram wägen. Aus dem bei der Reduction eingetretenen Gewichtsverluste läfst sich die Menge der vorhanden gewesenen Wolframsäure berechnen. — Behufs der Bestimmung des Wolframs im *Wolframstahl* behandelt man diesen unter Luftabschlufs mit Salzsäure, wobei alles Eisen in Lösung geht, während das Wolfram und ein Theil des Siliciums hinterbleibt. Es wird filtrirt, mit Salzsäure und siedendem Wasser, darauf mit Ammoniumnitratlösung ausgewaschen. Soll auch das Silicium bestimmt werden, so läfst man das beim Behandeln des Stahles mit Salzsäure auftretende Wasserstoffgas durch Salpetersäure oder Bromwasser streichen, vereinigt schliefslich die Absorptionsflüssigkeiten mit dem salzsauren Filtrate und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, sodann unter Zusatz von etwas Zucker oder Glycose abermals eingedampft, der verkohlte Rückstand, welcher das Silicium als Kieselsäure, sowie etwas Wolfram als Wolframsäure enthält, wieder mit Salzsäure aufgenommen, und nunmehr filtrirt. Das Ungelöste wäscht man mit Salzsäure und glüht es dann. Sollte noch Eisen darin enthalten sein, so kocht man es in einer Silberschale mit concentrirter Natronlauge, scheidet das Wolfram als Wolframsäure wie oben ab und verfährt auch sonst weiter, wie dort angegeben ist.

L. L'Hôte[2]) machte Angaben über den Gehalt und die Bestimmung des *Vanadiums* in *Gesteinen* und *Mineralien*. Zur Ausführung der Bestimmung bedient Er sich der von Ihm[3]) zur

---

[1]) JB. f. 1889, 2412. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 22, 409. — [3]) Dieser JB., S. 578.

Darstellung des Vanadylchlorids beschriebenen Methode. Das mit letzterem beladene Chlorgas läſst man in Wasser eintreten, wobei sich Vanadinsäure bildet. Diese wird mit Kaliumpermanganat titrirt, nachdem sie zuvor mit Zink reducirt worden ist. Die Permanganatlösung ist auf Vanadinsäure einzustellen. — Im *Bauxit* fand Derselbe 0,0031 bis 0,0050, in böhmischer *Pechblende* 0,14 bis 0,16 und im *Brauneisenstein* 0,0083 Proc. Vanadium vor.

C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent[1]) haben die Methode von de Haën[2]) zur volumetrischen Bestimmung des *Kupfers* einem kritischen Studium unterworfen, aus welchem die völlige Brauchbarkeit des Verfahrens hervorgeht.

M. A. v. Reis[3]) hat die Bestimmung des *Kupfers* im *Eisen* erörtert. Um kleine Mengen des ersteren aus sauren Lösungen zu fällen, dient zweckmäſsig sulfocarbonsaures Ammonium[4]), welches jenes Metall sofort niederschlägt. Beim Glühen des Niederschlages ergiebt sich reines Kupferoxyd. Man löst 10 g Eisen in ziemlich concentrirter Salzsäure, fügt zur Beförderung der Auflösung des Kupfers Wasserstoffhyperoxyd hinzu, kocht zur Zerstörung des Ueberschusses an letzterem, reducirt mit Natriumhypophosphit, setzt das sulfocarbonsaure Ammonium hinzu, filtrirt und wäscht mit Wasser, welches etwas Salzsäure und jenes Sulfocarbonat enthält.

R. Namias[5]) hat eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des *Quecksilbers* angegeben. Bei dieser muſs das Metall sich in Form von Mercurichlorid vorfinden, eventuell zuvor in solches übergeführt werden. Die Methode ist darauf gegründet, daſs eine schwach salzsaure Auflösung von Mercurichlorid mit Zinnchlorür zunächst Mercurochlorid und darauf metallisches Quecksilber liefert. Während die erstere Umsetzung sofort erfolgt, erfordert die zweite eine gewisse Zeit, und zwar um so mehr, je geringer der Ueberschuſs an Zinnchlorür ist. Es empfiehlt sich daher, bei der Titrirung nur die vollständige Ueberführung des Mercuri-

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 119. — [2]) JB. f. 1854, 737. — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 604. — [4]) Vgl. Derselbe, JB. f. 1889, 2372. — [5]) Gazz. chim. ital. 21 b, 361.

in Mercurochlorid abzuwarten. Um nun zu erkennen, wann ein ganz geringer Ueberschufs an Zinnchlorür zugegen ist, also sicher der erste Procefs beendigt ist, bedient sich Derselbe eines Reagenspapieres, welches kurz zuvor in eine Auflösung von molybdänsaurem Natrium getaucht worden ist. Dieses Papier wird beim Betüpfeln mit Zinnchlorürlösungen himmel- bis tiefblau, je nach der Menge des Chlorürs. Die verwendete Molybdatlösung mufs frisch bereitet sein. Der Titer der Zinnchlorürlösung wird mit sublimirtem Mercurichlorid ermittelt.

C. Polstorff und C. Bülow [1]) haben über die Trennung des *Schwefelquecksilbers* von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe berichtet. Es war längst bekannt, dafs Quecksilbersulfid in einer Auflösung von Schwefelkalium und Aetzkali löslich ist, nicht so aber die Sulfide von Silber, Blei, Wismuth und Kupfer. Ferner wufste man, dafs Salmiak aus jener Lösung das Schwefelquecksilber wieder abscheidet. Dieses Verhalten erlaubt eine scharfe Trennung des *Quecksilbers* von den Metallen der Kupfergruppe, ausgenommen vom Cadmium. Die *Sulfide* des *Arsens*, *Antimons* und *Zinns* lösen sich zusammen mit dem Quecksilbersulfid auf. Während aber beim Erwärmen dieser Lösung mit Chlorammonium die Trennung des Quecksilbers von Arsen und Antimon glatt erfolgt, gelingt diejenige vom Zinn nicht. Zur Ausführung Ihrer Methode benutzen Dieselben ein Gemisch gleicher Volume einer 15 procentigen Kalilauge und einer äquivalenten Schwefelkaliumlösung. — Um nun die Trennung des *Quecksilbers* von *Silber*, *Blei*, *Wismuth* und *Kupfer* auszuführen, fällt man die Metalle zusammen aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, wäscht den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser unter Zusatz von etwas Salz- oder Salpetersäure, spritzt ihn sodann in ein Becherglas, erwärmt ihn mit Wasser, setzt 20 bis 25 ccm der alkalischen Schwefelkaliumlösung hinzu, verdünnt auf 250 bis 300 ccm, kocht auf und filtrirt ab. Das Filtrat wird mit Salmiak erwärmt und das ausfallende Schwefelquecksilber abfiltrirt. — Arsen und Antimon würden sich im Filtrate von der Ausfällung des Schwefelquecksilbers durch Chlorammonium vorfinden.

---

[1]) Arch. Pharm. 229, 292.

J. S. C. Wells[1]) hat eine neue Methode mitgetheilt für die Analyse von *Zinnerzen*. Er behandelt dieselben mit verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Zink und Platin, wobei, wenn man häufig umschüttelt, das Zinnoxyd — auch im Cassiterit — rasch zu metallischem Zinn reducirt wird. Kochen der Flüssigkeit unterstützt die Reduction. Sobald alles Zinn reducirt ist, löst man dieses und das überschüssige Zink in verdünnter Salzsäure, filtrirt und bestimmt im Filtrate das *Zinn* in hergebrachter Weise. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird nochmals mit dieser Säure, Zink und Platin behandelt, um zu sehen, ob beim ersten Male alles Zinn reducirt worden war.

Die Arbeit von H. Haas[2]) über die Trennung, sowie Bestimmung von *Zinn* und *Titan* ist auch in ein anderes Journal[3]) übergegangen.

G. Heppe[4]) verfährt folgendermafsen zur Bestimmung kleiner Mengen von *Silber* in der *Bleiglätte* auf nassem Wege. Letztere wird bei mäfsiger Wärme mit einer gesättigten Lösung von Bleizucker behandelt, wobei sich das Bleioxyd sehr leicht unter Bildung von basischem Acetat auflöst, während alles Silber zurückbleibt. Nach öfterem Umschütteln in einem gut verschlossenen Gefäfse läfst man die Flüssigkeit sich klären, giefst ab und behandelt den Rückstand von Neuem mit Bleizuckerlösung, sodann mit Essigsäure, welche ebenfalls kein Silber aufnimmt. Aus dem endlich verbliebenen Rückstande löst man das Silber mit Salpetersäure und bestimmt es in üblicher Weise. Der in Salpetersäure unlösliche Theil der Glätte besteht gewöhnlich aus Sand und enthält bisweilen etwas Bleihyperoxyd. In der salpetersauren Lösung ist neben Blei und Silber fast immer Kupfer, sowie oft auch etwas Wismuth enthalten.

F. Filsinger[5]) prüft *Metallwaaren* in folgender Weise auf schwache *Versilberung*. Der betreffende Gegenstand wird mit etwas Wasser übergossen und dann unter Erwärmung so lange

---

[1]) Chem. News 64, 294. — [2]) Vgl. Hilger und Haas, JB. f. 1890, 2464. — [3]) Chem. News 63, 195. — [4]) Chem. Centr. 1891a, 470. — [5]) Chemikerzeit. 1891, 1522.

reine Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,200 hinzugetröpfelt, bis Gasentwickelung eintritt. Bei genügender Verdünnung greift die Salpetersäure nur das Messing an, und die Versilberung löst sich sehr bald in sehr dünnen Blättchen oder Flitterchen ab. Wenn dies in hinreichender Weise geschehen ist, so unterbricht man die Reaction durch Zusatz von Wasser, spült die Flitterchen auf ein Uhrglas, wäscht sie, saugt sie mit etwas Filtrirpapier ab und löst nun in wenigen Tropfen warmer, concentrirter Salpetersäure. Wird sodann das Uhrglas auf schwarzes Papier gestellt, so läfst sich auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure die Ausfällung von Chlorsilber beobachten.

C. Whitehead[1]) behandelte die Anwendung des *Cadmiums* bei der Prüfung von *Goldbarren*. Er schlägt die von Balling[2]) angegebene Methode, welche von Ihm modificirt wurde, für die vorläufige Prüfung vor. Das Verfahren empfiehlt sich namentlich für die Bestimmung von wenig *Silber* im Gold, wenn dieses viel Kupfer oder Platin enthält.

A. Joly und E. Leidié[3]) haben Angaben gemacht über die Auffindung und Trennung der *Metalle der Platingruppe*, und zwar besonders des *Palladiums* und *Rhodiums* von anderen Metallen (Kupfer, Eisen, Blei, Wismuth, Zinn u. s. w.). Die Ausführungen beziehen sich auf alle Platinmetalle aufser Osmium, Ruthenium und Iridium. Wenn man einer lauwarmen Auflösung von Palladiumchlorid salpetrigsaures Kalium hinzufügt, so wird jene schliefslich goldgelb, sowie die Flüssigkeit neutral geworden ist, und läfst nach dem Concentriren Krystalle von Palladiumnitrit absetzen, welche in der Kälte und namentlich bei Gegenwart von Alkalichloriden schwer löslich sind. *Platin* wird unter den gleichen Umständen in farbloses Platinnitrit verwandelt. Dabei mufs die Flüssigkeit hinreichend verdünnt sein, um zu Anfang das Ausfallen von Chlorplatin-Chlorkalium unmöglich zu machen. In einer heifsen, verdünnten Auflösung von Rhodiumchlorid erzeugt salpetrigsaures Kalium einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von Rhodium-

---

[1]) Chem. News **64**, 243. — [2]) JB. f. 1880, 1195. — [3]) Compt. rend. **112**, 1259.

Kaliumnitrit, welcher von Chlorkaliumlösung nicht aufgenommen wird. Die Fällung des Doppelnitrits erfolgt bereits, wenn die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Was nun das Verhalten der anderen, oben erwähnten Metalle gegen Kaliumnitrit anlangt, so wird das *Blei* schon aus schwach salzsaurer Flüssigkeit niedergeschlagen, und zwar in Gemeinschaft mit *Wismuth* und *Zinn*. Die Fällung des *Kupfers* beginnt bereits in saurer Flüssigkeit, ist aber erst beendigt, wenn letztere deutlich alkalisch geworden ist. Die Gegenwart des Kupfers zeigt sich bei Zusatz der ersten Tropfen der Nitritlösung durch das Auftreten einer starken Grünfärbung an, worauf ein bläulichweifser, flockiger Niederschlag entsteht, welcher allmählich körnig und hellblau wird. Das *Eisen* fällt bei Zusatz des Nitrites erst aus, wenn die Flüssigkeit alkalisch geworden ist, und zwar als brauner, gallertiger, in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslicher Niederschlag. — Was nun die Trennungsfrage anlangt, so wird aus einer entsprechend verdünnten, salzsauren Auflösung der genannten Metalle, welche 60° warm ist, bei allmählichem Zusatz von Kaliumnitrit, sofern viel Platin zugegen ist, zunächst Kaliumplatinchlorid ausfallen, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit entfernt werden kann und völlig frei von fremden Metallen ist. Wird nunmehr weiter erhitzt und von Neuem Kaliumnitrit zugesetzt, so fällt plötzlich, und namentlich beim Reiben der Gefäfswände mit einem Glasstabe, das krystallinische Rhodium-Kaliumnitrit aus, welches das Blei, Wismuth und Zinn mit niederreifst. Nach Entfernung dieses Niederschlages aus der erkalteten Flüssigkeit, welche noch sauer reagirt, fügt man weiter Kaliumnitrit bis zur alkalischen Reaction hinzu und kocht, wobei Eisen und Kupfer niederfallen, während im Filtrate der Rest des Platins und das Palladium enthalten sind.

E. F. Smith und H. F. Keller[1]) stellten Untersuchungen an über die elektrolytische Abscheidung des *Palladiums*. Aus einer Auflösung von *Palladiumcyanid* in überschüssiger Cyankaliumlösung schied ein Strom, welcher 1 ccm Knallgas in der

---

[1]) Chem. News 63, 253.

Minute entwickelte, erst nach 36 Stunden schwarzes, metallisches Palladium aus, ohne aber dieses vollständig zu fällen. Am positiven Pole setzte sich kein Palladiumoxyd ab. Als eine Lösung von Palladiumchlorür in Gegenwart von viel Rhodankalium elektrolysirt wurde, schied sich das Metall sehr schnell ab. Eine Trennung des Palladiums von Kupfer gelang auf diese Weise nicht, da beide Metalle sich gleich schnell abschieden. Bei der Elektrolyse von *Palladium-Ammoniumchlorür*, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, gelöst in einer eben zureichenden Menge von Ammoniakflüssigkeit, wobei die Pole um etwa 2 Zoll von einander abstanden, schied sich auf der den positiven Pol bildenden Spirale sofort eine gelblichbraune Schicht ab, während sich auf der den negativen Pol vorstellenden Platinschale das Palladium als ein Metall vom Aussehen des Platins absetzte, aber in unvollständiger Weise, obgleich vom positiven Pole jener Absatz völlig verschwunden war. Wenn ein entschiedener Ueberschufs an Ammoniak zugegen war, so ergab sich am positiven Pole kein Absatz von Oxyd. Auf versilberten Platinschalen, sowie in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, schied sich das Palladium schneller und vollständig ab, und zwar ohne Erzeugung irgend eines Absatzes auf dem positiven Pole.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

J. Kjeldahl[1]) hat Bemerkungen gemacht über die Anwendung von *Quecksilberoxyd* in der *Elementaranalyse*. Flüssige Verbindungen soll man zuerst im Luftstrome und nur zuletzt im Sauerstoff, nicht flüchtige im Sauerstoffstrome verbrennen. Die Producte streichen über Quecksilberoxyd, welches auf etwa 400° erhitzt wird. Die Verbrennung erfordert $^1/_4$ bis $^3/_4$ Stunde. — Derselbe hat die Methode zur *Kohlenstoff*bestimmung mit Hülfe von Kaliumdichromat und Schwefelsäure abgeändert, wonach Er mit derselben sehr gute Resultate erhielt.

---

[1]) Carlsberg Laboratoriet Meddelelser 13, 98.

V. Edwards[1]) beschrieb die Art und Weise, wie Er Kjeldahl's[2]) Verfahren zur Bestimmung des *Stickstoffs* bei der Analyse von *Düngemitteln* ausführt.

V. B. Lewes[3]) hat über die Analyse von Producten der *unvollkommenen Verbrennung* gearbeitet, um in jenen die kleinen Mengen *brennbarer Gase* zu bestimmen, wie *Kohlenoxyd* und *Wasserstoff*. Er leitet die Producte zusammen mit Sauerstoff durch ein 10 Zoll langes Rohr mit Palladiumasbest, welches auf 200 bis 220° erhitzt wird. Dabei werden Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, welche man mit Kalilauge resp. Chlorcalcium auffängt, um sie zu wägen. Natürlich mufs das Gasgemisch vor dem Eintreten in das Rohr mit Palladiumasbest bereits über Chlorcalcium resp. durch Kalilauge gestrichen sein.

A. Angeli[4]) hat beobachtet, dafs bei der Bestimmung des *Schwefels* in *organischen Verbindungen* nach der Methode von Carius sich namentlich solche Körper leicht oxydiren lassen, welche Halogene und besonders Brom enthalten. Er fand weiter dafs ein Zusatz von letzterem zur Salpetersäure die Oxydation der schwefelhaltigen organischen Substanz befördert. Man kann alsdann die Einwirkungsdauer abkürzen und bei niedrigerer Temperatur arbeiten.

Die Abhandlung von Berthelot, André und Matignon[5]) über die Bestimmung des *Schwefels* in *organischen Verbindungen* ist auch in ein anderes Journal[6]) übergegangen.

R. Benedikt und M. Bamberger[7]) haben die Einwirkung von *Jodwasserstoff* auf *schwefelhaltige Verbindungen* untersucht. Sie fanden, dafs die Anwesenheit von Schwefel bei der *Methoxylbestimmung* nach Zeisel's[8]) Methode dadurch störend wirkt, dafs die Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff und Schwefel reducirt werden, wobei freies Jod auftritt. Es fällt alsdann mit

---

[1]) Chem. News 63, 14. — [2]) JB. f. 1883, 1585 f. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 413. — [4]) Gazz. chim. ital. 21b, 163. — [5]) JB. f. 1890, 2466. — [6]) Ann. chim. phys. [6] 22, 173. — [7]) Monatsh. Chem. 12, 1; Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 5. — [8]) JB. f. 1886, 1958; vgl. auch Benedikt und Grüfsner, JB. f. 1889, 2450.

dem Jodsilber auch Schwefelsilber nieder. Wird der Schwefelwasserstoff entfernt, so ergiebt sich zu wenig Jodsilber. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf *methylschwefelsaures Kalium* trat Mercaptan auf und wurde viel zu wenig Jodsilber erhalten. *Mercaptan* wird von Jodwasserstoffsäure mit dem spec. Gewichte 1,70 nicht angegriffen. *Schwefelsäure* und ihre *Salze* werden unter Auftreten von Schwefelwasserstoff und Schwefel vollständig reducirt. *p-Phenolsulfosaures Kalium* lieferte beim Erhitzen mit Jodwasserstoff u. A. Schwefelwasserstoff, Schwefel und Phenol.

R. Gasch[1]) hat eine Methode angegeben zur Bestimmung der *Cyanverbindungen* im *Leuchtgase.* Er versetzt eine Eisenvitriollösung mit viel überschüssiger Natronlauge, verdünnt mit Wasser und läfst nun das Gas durch die Flüssigkeit streichen, wozu ein von Ihm angegebener *Apparat* dient. Darauf werden die entstandenen Ferrocyanide, Carbonylferrocyanide und Sulfocyanate bestimmt, deren Menge auf 100 cbm Gas oder auf 1000 kg Kohle berechnet wird. Das Filtrat von der Titrirung[2]) jener Ferrocyanide, und zwar mit Zinklösung, enthält Sulfocyanate und häufig beträchtliche Mengen von *Carbonylferrocyannatrium.* Letzteres giebt mit Eisenoxydsalzen einen violetten Niederschlag. Diese Eigenschaft kann zur Titrirung des Carbonylferrocyanids dienen. Zu diesem Zwecke wird das Filtrat von Ferrocyanzink nebst den Waschwässern auf ein bestimmtes Volum gebracht und in einen gemessenen Antheil desselben tropfenweise eine Eisenoxydsalzlösung gegossen, deren Wirkungswerth zuvor mit Carbonylferrocyannatrium festgestellt worden ist. Der Endpunkt der Titrirung ist erreicht, wenn die rothe Färbung des Eisenrhodanids auftritt. Nunmehr wird abermals filtrirt, sodann werden im Filtrate die Sulfocyanate bestimmt. — Das Verfahren zur Bestimmung der *Cyanverbindungen* mit Hülfe von Zinksalzen bietet zahlreiche Vortheile dar. Es gestattet namentlich die Bestimmung der Chloride, Sulfate, Sulfocyanate u. s. w. in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Ferrocyaniden. Es sind dabei

---

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 280 (Ausz.). — [2]) Vgl. Derselbe, JB. f. 1890, 2476.

zwei verschiedene Zinklösungen anzuwenden, die eine von Chlorid, die andere von Sulfat. Man mifst je zwei gleich grofse Volumina des *Ammoniakwassers* oder der *Lauge* ab, welche zu analysiren sind. Zu der einen Probe fügt man festen Eisenvitriol und festes Aetznatron, um das Cyanammonium in Ferrocyanammonium zu verwandeln. Der andere Theil wird mit Eisenchlorid und Natronlauge versetzt. In den beiden so erhaltenen Niederschlägen kann der Schwefel der *Sulfide* bestimmt werden. Im Filtrate von der durch Eisenvitriol hervorgebrachten Fällung wird das *Ferrocyan* mit Hülfe von schwefelsaurem Zink bestimmt. Darauf setzt man noch einen gewissen Ueberschufs des letzteren hinzu, bringt das Ganze auf ein bestimmtes Volum, bestimmt in einem Theile der filtrirten Flüssigkeit das *Carbonylferrocyannatrium* und im Filtrate von dieser Bestimmung die *Sulfocyanate* durch Fällung in der Hitze mit schwefliger Säure und Kupfersulfat. In einem anderen Theile des Filtrates vom Ferrocyanzink bestimmt man die *Chloride* durch Titrirung mit Silberlösung. Zum Filtrate von der Ausfällung der ursprünglichen Flüssigkeit mit Eisenchlorid und Natronlauge wird ein gewisser Ueberschufs von Chlorzink gefügt, um alles Ferrocyan zu entfernen, worauf man das Ganze auf ein bestimmtes Volum bringt und filtrirt. Im Filtrate werden die *Sulfate* bestimmt. — Um bei der Titrirung des Ferrocyans mit Hülfe von Zinklösung das Absetzen des Niederschlages von Ferrocyanzinkkalium zu beschleunigen, setzt man der Zinklösung entweder schwefelsaures Ammonium und Schwefelsäure oder Chlorammonium und Salzsäure hinzu.

E. H. Bartley [1]) gab eine Methode an zur raschen Bestimmung des *Harnstoffs* für ärztliche Zwecke, bei welcher als Zersetzungsflüssigkeit die Mischung einer Auflösung von Bromkalium mit einer solchen von Natriumhypochlorit dient. Der von Demselben zur Ausführung der Bestimmung vorgeschlagene *Apparat* besteht aus einer 1 ccm - Pipette und einem graduirten Rohre, welches Er *Ureometer* nennt.

K. A. H. Mörner und J. Sjögvist [2]) vermischen behufs der

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 168. — [2]) Daselbst 1891 b, 230.

Bestimmung des *Harnstoffs* darin 5 ccm *Harn* mit 5 ccm gesättigter Chlorbaryumlösung, welche 5 Proc. Aetzbaryt enthält, setzen 100 ccm Aetheralkohol (aus 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether bestehend) hinzu, lassen über Nacht in geschlossenen Gefäfsen stehen, destilliren aus dem Filtrate den Aether und den Alkohol im Vacuum bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur ab, setzen dem so auf etwa 25 ccm reducirten Flüssigkeitsrückstande etwas Wasser und gebrannte Magnesia hinzu und dampfen weiter ein, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Schliefslich wird der Rückstand in einen Kolben gebracht und mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingeengt, sodann darin der Stickstoff nach der Methode von Kjeldahl[1]) bestimmt. Aus der Menge des Stickstoffs wird diejenige des Harnstoffs berechnet.

W. Camerer's[2]) Abhandlung über die Bestimmung der *Harnsäure* im menschlichen *Urin* ist auch anderweitig[3]) im Auszuge erschienen.

V. B. Lewes[4]) hat über die Analyse des *Leuchtgases* geschrieben. Bei den gebräuchlichen Methoden zur Leuchtgasanalyse werden Aethan, Propan und Butan nicht berücksichtigt, da sie von den gewöhnlichen Absorptionsmitteln nicht absorbirt werden und bei der Explosion mit Sauerstoff als Methan in Anrechnung kommen. Aus letzterem Grunde findet man zu viel Methan und zu wenig Wasserstoff. Derselbe verfährt nun folgendermafsen zur Absorption und Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Leuchtgases. Zuerst absorbirt Er *Kohlensäure* und *Schwefelwasserstoff* durch 10 Minuten langes Schütteln des Gases mit 20 procentiger Natronlauge, darauf den *Sauerstoff* durch 20 Minuten langes Schütteln mit einer Auflösung von 10 g Pyrogallussäure in 150 ccm 20 procentiger Natronlauge, sodann die *ungesättigten Kohlenwasserstoffe* durch 15 Minuten währendes Schütteln mit einer Auflösung von Brom in Bromkaliumlösung. Das *Kohlenoxyd* wird durch 20 bis 30 Minuten langes Schütteln mit einer

---

[1]) JB. f. 1883, 1585. — [2]) JB. f. 1890, 2574. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 93. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 407.

gesättigten sauren Auflösung von Kupferchlorid entfernt. Die *gesättigten höheren Kohlenwasserstoffe* (*Aethan*, *Propan*, *Butan*) werden durch 30 Minuten währenden Contact mit Paraffinöl ausgezogen, welches zuvor eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt worden war. Schliefslich wird das Gas mit einem geringen Ueberschusse von Sauerstoff und unter schwach vermindertem Druck zur Explosion gebracht. Aus der dabei auftretenden Kohlensäure ergiebt sich die Menge des *Methans*. Behufs der Bestimmung des *Stickstoffs* bringt man eine Probe des ursprünglichen Gases mit Sauerstoff zur Explosion, schüttelt das übrigbleibende Gasgemisch mit stark alkalischer Pyrogallussäurelösung 20 Minuten lang und mifst das nicht absorbirte Gas als Stickstoff; der *Wasserstoff* ergiebt sich aus der Differenz. — Um noch *Acetylen* und *Schwefelwasserstoff* besonders zu bestimmen, läfst man das ursprüngliche Gas durch ammoniakalische Silberlösung streichen, wobei Schwefel- und Acetylensilber, sowie auch etwas metallisches Silber niederfällt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch das Acetylen- in Chlorsilber übergeht. Dieses kann man mit Ammoniak lösen, durch Salpetersäure wieder ausfällen, wägen und auf Acetylensilber umrechnen. Im Schwefelsilber wird der Schwefel durch Oxydation zur Schwefelsäure, sowie durch Bestimmung der letzteren ermittelt, sodann auf Schwefelwasserstoff berechnet. — Um die *organischen Schwefelverbindungen* zu ermitteln, leitet man das Gas über auf 400° erhitzten Bimsstein, fängt den dabei auftretenden Schwefelwasserstoff in alkalischer Bleilösung auf u. s. w., um schliefslich das Resultat auf Schwefelkohlenstoff auszurechnen.

W. Hempel und L. M. Dennis[1]) haben über die volumetrische Bestimmung der *dampfförmigen Kohlenwasserstoffe* (Benzol, Naphtalin u. s. w.) im *Leuchtgase* berichtet. Ihr Verfahren, bei welchem nur 100 ccm Gas zur Anwendung kommen, gründet sich auf die Bunsen'sche[2]) Methode, bei welcher die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe durch wenig absoluten Alkohol absorbirt werden. Um zu verhüten, dafs letzterer auch Gase aufnehme, wird er zu-

[1]) Ber. 1891, 1162. — [2]) JB. f. 1855, 278, 756.

vor mit Leuchtgas gesättigt. Die Ausführung der Bestimmung wird von Denselben genau beschrieben. Die Methode liefert genaue Resultate. — Da die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe in Natronlauge beträchtlich löslich sind, so fällt bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Analyse des Leuchtgases die Bestimmung der *Kohlensäure* stets etwas zu hoch aus.

E. v. Boyen[1]) sprach vom *Paraffin* und vom *Bitumen* des *Braunkohlentheers*. Als Paraffin bezeichnet Er mit Scheithauer (1889) krystallinische Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2} oder C_nH_{2n}. — Es folgen Angaben über die Bestimmung von Paraffin und Bitumen, sowie über die Darstellung des ersteren aus Braunkohlentheer, auf welche hiermit verwiesen sei.

J. St. Thomson[2]) berichtete über die Bestimmung der Verunreinigungen in *Paraffinplatten*.

S. J. Hinsdale[3]) hat eine einfache Methode angegeben zur Entdeckung und Bestimmung von *Petroleum* im *Terpentinöl*. Er giefst zehn Tropfen des letzteren in ein flaches Uhrglas, welches auf Wasser von 77° Temperatur schwimmt. Wenn das Terpentinöl rein ist, so verdampft es innerhalb von sieben Minuten vollständig. Ist dagegen Petroleum zugegen, so bleibt ein Rückstand, aus dessen Gewicht sich der Grad der Verfälschung ergiebt. Reines Terpentinöl hat etwa das spec. Gew. 0,865.

Holde[4]) hat weiter[5]) über die Prüfung von *Mineralölen* und *fetten Oelen* auf *Harzöle* geschrieben.

M. Greshoff[6]) machte Bemerkungen über die Bestimmung des *Jodoforms*. Er hatte früher[7]) zu diesem Zwecke die Umsetzung des letzteren mit concentrirter Silbernitratlösung zu Jodsilber, Wasser und Kohlenoxyd vorgeschlagen. Gegen diese Methode hat Ritsert (?) geltend gemacht, dafs wässerige Silbernitratlösung, namentlich wenn sie nicht angesäuert ist, das Jodoform nur äufserst schwer zersetzt und dafs beim Erhitzen Jodoformverluste zu befürchten sind. Ritsert schlug daher vor,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 101, 261. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 342. — [3]) Chem. News 63, 161. — [4]) Chem. Centr. 1891a, 1011. — [5]) JB. f. 1890, 2539. — [6]) Chem. Centr. 1891a, 1004. — [7]) JB. f. 1888, 2567.

das Jodoform in Alkohol oder Aetheralkohol zu lösen, mit Salpetersäure anzusäuern und mit alkoholischer Silbernitratlösung bei Wasserbadwärme zu titriren. Greshoff bemerkte hierzu, dafs bei Anwendung einer 25 procentigen Silbernitratlösung auch ohne Ansäuern eine stürmische Kohlenoxydentwickelung erfolgt. Indessen lassen sich bei geeigneter Anstellung der Versuche Jodoformverluste vermeiden.

N. Hufs [1]) gab eine Methode an zur Bestimmung der Gehalte an *Jod*, *Jodoform*, *Jodol* oder *Sozojodol* in *Verbandstoffen* aus Baumwolle, Jute oder Gaze. Das Verfahren beruht darauf, dafs die genannten Verbindungen beim Erhitzen mit metallischem Zink alles Jod an jenes unter Bildung von Jodzink abgeben. Man bringe 1 bis 5 g des Verbandstoffes in ein trockenes Reagensglas, schütte 20 g chemisch reinen Zinkstaub darauf und schüttele nun, wobei das Metall eine etwa 2 cm hohe Schicht noch über dem Verbandstoffe bilden soll. Nunmehr wird das Ganze einige Zeit im Wasserbade erhitzt, der Zinkstaub in eine $^1/_2$-Literflasche übergespült, diese bis zur Marke aufgefüllt, nach dem Schütteln die Hälfte der Flüssigkeit mit etwas Soda versetzt, zur Ausfällung des Zinkoxyds gekocht und nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht. In 250 ccm des Filtrates bestimmt man das Jod nach Reinige [2]) durch Titriren mit übermangansaurem Kalium. Seine Menge wird mit 4 multiplicirt und dann eventuell auf Jodoform, Jodol oder Sozojodol berechnet.

Ch. Lauth's [3]) Mittheilung über *Farbenreactionen aromatischer Amine* ist bereits im vorigen Jahre [4]) besprochen worden.

F. Völler [5]) bestimmt zur Ermittelung des Gehaltes an *Indigotin* im *Indigo* des Handels den Stickstoff in dem nach Berzelius gereinigten Indigo. Nach Letzterem enthält der Handelsindigo aufser Indigotin und Mineralsubstanzen noch Indigoleim, Indigobraun und -roth. Der Indigoleim kann mit verdünnten Säuren (Salz- oder Essigsäure), das Braun durch Alkali und das

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 14. — [2]) JB. f. 1870, 941. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 5, 62; Chem. News 63, 204. — [4]) JB. f. 1890, 2483. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 110.

Roth mit Alkohol und heifsem Wasser ausgezogen worden. Darauf wird der gereinigte und gewogene Indigo nach Kjeldahl's Verfahren [1]) untersucht und der gefundene Stickstoffgehalt mit 9,36 multiplicirt, um den Gehalt an Indigotin zu finden. Es folgt dann natürlich die Berechnung des Indigotingehaltes der ursprünglichen Waare.

F. A. Owen [2]) hat Seine [3]) Methode zur Bestimmung des *Indigotins* im *Indigo* des Handels modificirt. Nachdem in der seitherigen Weise 1 g des letzteren mit Wasser verrieben worden ist, wird der Brei in eine Flasche übergespült, mit 3 g Zinkstaub und 60 ccm starkem käuflichen Ammoniak versetzt, darauf das Ganze zu 200,5 ccm aufgefüllt und geschüttelt. Die Reduction erfordert eine halbe bis zwei Stunden. Nach Beendigung derselben ist die Flüssigkeit blafsgelb oder grüngelb. Man bringt nun 50 ccm der letzteren in ein Becherglas oder in eine Porcellanschale, setzt fünf bis sechs Tropfen Aether hinzu und bläst so lange Luft durch die Flüssigkeit, bis das meiste Indigotin gefällt ist. Darauf wird mit Salzsäure mäfsig stark angesäuert, zum Sieden erhitzt und der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt. Indigo verliert bei 100° oft 20 Proc. seines Gewichtes. In dem Rückstande sind nicht selten 80 Proc. Indigotin enthalten.

L. Reuter [4]) hat über eine Reaction des *p-Phenetidins* und *Phenacetins* berichtet. Wenn man bei 100° 2,5 g Chloralhydrat zum Schmelzen bringt und dann 0,5 g reines Phenacetin hinzugiebt, so löst sich letzteres beim Schütteln klar auf, ohne dafs eine Färbung eintritt, sofern man das Gemisch nur zwei bis 5 Minuten lang im Wasserbade erwärmt. Enthält dagegen das Phenacetin auch nur Spuren von p-Phenetidin, so färbt sich die Schmelze sofort mehr oder weniger intensiv violett, roth- bis blauviolett. Reines Phenacetin liefert bei längerer Einwirkungsdauer ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde) eine Rosafärbung. Es ist somit das *Chloralhydrat* ein empfindliches Reagens auf p-Phenetidin und

---

[1]) JB. f. 1883, 1585 f. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 643; Chem. News 63, 301. — [3]) Chem. Centr. 1889 b, 217; in den JB. nicht übergegangen. — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 812.

ein Identitätsreagens für Phenacetin. — Nach den von Demselben in Gemeinschaft mit G. Braatz und H. Heuck angestellten Untersuchungen ist das *p-Phenetidin* ein Gift, welches bei längere Zeit fortgesetzter Einnahme in sehr kleinen Dosen schwere Nierenerkrankungen, Nephritis und Albuminurie hervorruft. — Wenn das Product der Einwirkung von Chloralhydrat auf p-Phenetidin in kaltes Wasser gegossen wird, so färbt sich letzteres intensiv violettblau und es fällt eine dunkele Masse nieder, die sich in Wasser nur bei Anwesenheit von Chloralhydrat auflöst, aber in Chloroform und Aether leicht löslich ist. Der *Farbstoff* erscheint aus diesen beiden Lösungsmitteln in büschelförmig gruppirten, tiefrothen, durchsichtigen Krystallen, welche kaum von Wasser, leichter von Oel, sehr leicht von Aether und Chloroform aufgenommen werden. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus. — Ein weniger scharfes Reagens auf *p-Phenetidin* als Chloralhydrat ist das Jod, welches man am besten in Form einer wässerigen Lösung von circa 1:20000 anwendet. Letztere erhält man durch Verdünnen von drei Tropfen Jodtinctur mit Wasser, unter Zusatz von etwas Jodkalium, auf 200 ccm. Zur Ausführung der Prüfung von *Phenacetin* auf p-Phenetidin werden 0,5 g der Substanz mit 5 ccm obiger Jodlösung geschüttelt, um dann zu filtriren. Wenn p-Phenetidin zugegen war, so ist das Filtrat rosa gefärbt.

R. Benedikt [1]) hat mit dem Verfahren von Röse [2]) zur volumetrischen Bestimmung des *Alkohols* keine brauchbaren Ergebnisse erzielen können.

L. Grünhut [3]) bestätigte den vorstehenden Befund Benedikt's. Er beobachtete bei der Ausführung des Verfahrens während der Oxydation des *Alkohols* stets das Auftreten von Essigsäure. Es wurde letzterer somit nicht glatt zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Nach A. Scala [4]) giebt das Verfahren von Röse [5]) zur Bestimmung der Verunreinigungen des *Alkohols*, bei genauer Befolgung der erforderlichen Vorsichtsmafsregeln, bessere Resultate

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 44. — [2]) JB. f. 1888, 2568. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 847. — [4]) Gazz. chim. ital. 21a, 346. — [5]) JB. f. 1886, 1959.

als alle anderen Methoden. Künstliche und echte *Liqueure* geben weniger sichere Befunde.

Derselbe[1]) hat vom *Rum* und von dessen Verfälschungen berichtet. Der echte Rum läfst sich vom künstlichen oder von einem mit Rübenspiritus versetzten Rum dadurch unterscheiden, dafs die Mengen der Ester, des Alkohols, sowie mitunter auch des Extractes und der Asche im künstlichen Rum von den im echten Producte enthaltenen oft sehr stark abweichen. Ferner giebt das wässerige Destillat des echten Rums mit Schwefelsäure eine intensiv rothviolette, dasjenige des künstlichen Products hingegen keine Färbung. Endlich besitzt das wässerige Destillat beim echten Rum einen starken Geruch, welcher dem Kunstproducte fehlt. Die Röse'sche[2]) Methode liefert hier keine sicheren Anhaltspunkte.

E. Mohler[3]) machte Mittheilungen über die Analyse und Zusammensetzung des *Alkohols* des Handels. — Für die Bestimmung der Ester, der Aldehyde und der höheren Alkohole bringe man die Flüssigkeit auf einen Gehalt von 50 Proc. Alkohol. Um die Menge der *Ester* zu erfahren, werden 100 ccm des destillirten Alkohols mit 20 ccm $^1/_{10}$-Normallauge eine Stunde unter Rückflufs gekocht, worauf man mit $^1/_{10}$-Normalsäure zurücktitrirt. Aus dem abgestumpften Alkali ergiebt sich die, auf Essigäther zu berechnende, Menge der Ester. Auf die Acidität des Alkohols ferner mufs Rücksicht genommen werden. Zur Ermittelung der *Aldehyde* führt man eine vergleichende colorimetrische Bestimmung mit Hülfe einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung aus, wobei als Vergleichsflüssigkeit eine Auflösung von Acetaldehyd in 10000 Thln. 50 procentigen Alkohols dient. Um die höheren Alkohole zu bestimmen, werden 100 ccm der destillirten Flüssigkeit mit 1 ccm Anilin und 1 ccm Phosphorsäure von 45° B. eine Stunde lang am Rückflufskühler gekocht, worauf man zur Trockne verdampft und das Destillat mit Schwefelsäure von 66° B. behandelt. Die erhaltene Färbung wird mit derjenigen

---

[1]) Gazz. chim. ital. 21a, 396. — [2]) JB. f. 1886, 1959. — [3]) Compt. rend. 112, 53; Bull. soc. chim. [3] 5, 750; Monit. scientif. [4] 5, 577; Ann. chim. phys. [6] 23, 121.

verglichen, welche eine Auflösung von 0,25 g Isobutylalkohol in einem Liter liefert. — Was die Ermittelung der *stickstoffhaltigen Producte* anlangt, so bestimmt Derselbe das Ammoniak, welches einerseits den *Amiden* und *Ammoniumsalzen*, andererseits den *Pyridinbasen* und *Alkaloïden* entspricht. 100 ccm des ursprünglichen Alkohols werden mit 2 ccm Phosphorsäure von 45° B. bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols gekocht. Den Rückstand bringt man mit Wasser auf etwa ein Liter, setzt 10 g Soda hinzu und destillirt, bis kein Ammoniak mehr übergeht. Im Destillate wird nach Nefsler das Ammoniak bestimmt. Zum Rückstande der Destillation fügt man übermangansaures Kalium und Aetzkali, worauf von Neuem destillirt wird. Auch das so erhaltene Ammoniak wird nach Nefsler bestimmt.

A. H. Allen und W. Chattaway[1]) haben von der Prüfung *alkoholischer Flüssigkeiten* auf *secundäre Bestandtheile* berichtet. — Zur Entwässerung derartiger Flüssigkeiten wenden Sie gebrannten Kalk an. — Des Weiteren besprachen Sie die Bestimmung des *Alkohols* nach Hehner[2]) mit Hülfe von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Wenn zu dieser Untersuchung die Destillate der alkoholischen Flüssigkeiten verwendet und die specifischen Gewichte der ersteren bestimmt worden waren, so kann man aus dem Verbrauche an Kaliumdichromat auch einen Schlufs auf die Reinheit des Alkohols ziehen, indem je 100 Thle. Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol resp. 922,4, 427,8 und 328 Thle. des Dichromats zur Oxydation verlangen. — Zur Bestimmung des *Fuselöles* verwenden Dieselben das Verfahren von Marquardt[3]), bei welchem Sie aber das Chloroform durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzen, um bei gewöhnlichem Drucke am Rückflufskühler erhitzen zu können. Alle durch Tetrachlorkohlenstoff extrahirbaren Alkohole werden hier als Amylalkohol in Anrechnung gebracht. Da aber das Lösungsmittel auch Aether nebst Furfurol aufnimmt, und diese bei der Oxydation Essigsäure liefern, so mufs deren Menge bestimmt werden. — Zur Bestimmung von *Estern*, *Alde-*

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 88. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2444 (Glycerin). — [3]) JB. f. 1882, 1309.

hyd und *Furfurol* engt man 200 ccm des *Spiritus* auf 20 ccm ein, setzt 50 ccm Wasser zum Rückstande und destillirt bis auf 10 ccm ab. Vom gemischten Destillate wird ein Theil mit $^1/_{10}$-Normallauge titrirt und das Resultat auf Essigsäure ausgerechnet. Die erhaltene neutrale Flüssigkeit kocht man zur Verseifung der Ester mit weiteren 20 ccm der Lauge unter Rückfluſs und titrirt dann mit $^1/_{10}$-Normalsäure zurück. Der andere Theil des Destillates wird nach Mohler's[1]) Vorgange mit 1 ccm Anilin und 1 ccm Phosphorsäure vom spec. Gewichte 1,442 versetzt. Man kocht mindestens zwei Stunden lang, destillirt auf ein geringes Volum ab und neutralisirt nun das Destillat. Darauf wird dieses mit 20 ccm $^1/_{10}$-Normallauge gekocht und schlieſslich mit $^1/_{10}$-Normalsäure titrirt. Die Differenz zwischen den bei dieser und bei der obigen Verseifung verwendeten Mengen $^1/_{10}$-Normallauge ist durch Furfurol, Aldehyd u. s. w. verbraucht worden.

C. Mangold[2]) wendet bei der Bestimmung des *Glycerins* nach dem Verfahren von Benedikt und Zsigmondy[3]) zur Zerstörung des überschüssigen Kaliumpermanganates Wasserstoffhyperoxyd an, wie bereits Herbig[4]) vorgeschlagen hatte. Weiter ergab sich, daſs das Erhitzen nach Zusatz des Permanganats fortfallen kann. Das Kochen mit dem Wasserstoffhyperoxyde wird am besten erst nach dem Abfiltriren in einem aliquoten Theile der Flüssigkeit vorgenommen. Mangold führt ferner die Glycerinbestimmung in folgender Weise aus. Er versetzt 0,2 bis 0,4 g des zu untersuchenden Glycerins mit etwa 300 ccm Wasser und 10 g Aetzkali, fügt in der Kälte so viel einer 5 procentigen Permanganatlösung hinzu, daſs auf 100 Thle. Glycerin 687 Thle. Permanganat kommen, läſst eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und setzt Wasserstoffhyperoxyd hinzu bis zur Entfärbung des Permanganats. Sodann wird auf ein Liter gebracht, um 500 ccm vom Filtrate eine halbe Stunde lang zu kochen, auf etwa 60° abzukühlen und nach Zusatz von Schwefel-

[1]) Dieser JB., S. 2518. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 400. — [3]) JB. f. 1885, 1956. — [4]) Herbig, Beiträge zur Glycerinbestimmung, Leipzig 1890; in den JB. nicht übergegangen.

säure die gebildete Oxalsäure mit Permanganatlösung zu titriren. Die Gegenwart von *Buttersäure* beeinflufst die Resultate keineswegs, wenn man das Glycerin in der Kälte oxydirt, während jene Säure allerdings [1]) bei anhaltendem Kochen in stark alkalischer Lösung mit Permanganat Oxalsäure liefert. Bei Einhaltung der von Benedikt und Zsigmondy (a. a. O.) angegebenen Versuchsbedingungen wird indessen die Buttersäure auch in der Hitze nur unwesentlich zu Oxalsäure oxydirt, so dafs man bei Gegenwart jener Säure nur Spuren von Glycerin zu viel finden würde.

W. Johnstone [2]) hat gefunden, dafs bei der Bestimmung des *Glycerins* mit Hülfe von Kaliumpermanganat etwa gegenwärtige *Buttersäure*, entgegen den Angaben von Benedikt und Zsigmondy [3]), ziemlich glatt in Oxalsäure übergeführt wird. Man kann daher in *Oelen* und *Fetten*, welche Buttersäure enthalten, das Glycerin nicht durch Oxydation mit Permanganat bestimmen.

L. Carré [4]) gab eine neue Methode an zur Bestimmung des *Phenols*. Er führt letzteres mit Hülfe von Salpetersäure in Pikrinsäure über und vergleicht die Färbung mit derjenigen, welche Phenollösungen von bekanntem Gehalte bei gleicher Behandlung geben.

L. Reuter [5]) hat neue Reactionen zur Unterscheidung von *Naphtalin*, *α*- und *β-Naphtol* angegeben. Als Reagentien diente *Chloralhydrat* für sich oder in Gemeinschaft mit Salzsäure oder endlich mit letzterer und Zink.

H. Bornträger [6]) erklärt das Verfahren von Gayon [7]) zur Aufsuchung von *Aldehyd* im *Spiritus* für unbrauchbar. Einerseits nämlich wird die farblose Auflösung von Fuchsin und schwefliger Säure schon durch die Luft in kurzer Zeit wieder roth gefärbt. Andererseits wird die rothe Farbe durch *Acetal*,

---

[1]) Vgl. Johnstone's nachstehende Arbeit. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 203; Chem. News 63, 111. — [3]) JB. f. 1885, 1956. — [4]) Compt. rend. 113, 139. — [5]) Chem. Centr. 1891a, 1068. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 208. — [7]) JB. f. 1888, 2569.

welches fast in jedem nicht sehr sorgfältig rectificirten Spiritus vorkommt, sofort zerstört, so dafs bei gleichzeitigem Vorkommen von wenig Aldehyd und viel Acetal die obige Reaction ganz ausbleibt oder nur sehr schwach auftritt. Die Gayon'sche Reaction kann nur dazu dienen, nachzuweisen, ob ein Spiritus bedeutende Mengen oxydirender Substanzen enthält oder nicht. Von einer quantitativen Bestimmung des Aldehyds mit Hülfe der Probe von Gayon ist, entgegen der Angabe des Letzteren, nicht zu reden. Bei hinreichendem Gehalt eines Spiritus an *Aldehyd* läfst sich dieser mit Hülfe der ammoniakalischen Auflösungen von Silbernitrat oder von Kaliumpermanganat sicher nachweisen. Aldehyd*spuren* können nicht mit Sicherheit erkannt werden.

H. Strache[1]) gab ein Verfahren an zur Bestimmung des *Carbonylsauerstoffs* der *Aldehyde* und *Ketone*, namentlich des *Acetons*. Das Princip der Methode ist folgendes. Salzsaures *Phenylhydrazin* wird durch überschüssige heifse Fehling'sche Lösung unter Austritt des Stickstoffs zersetzt. Weiter giebt es, vorzüglich in Gegenwart von Natriumacetat, mit Aldehyden und Ketonen sogenannte Hydrazone, welche gegen die alkalische Kupferlösung beständig sind. Wenn somit eine Auflösung von Aldehyden oder Ketonen in essigsaurem Natrium mit überschüssigem Phenylhydrazinchlorhydrat versetzt und nun mit Fehling'scher Lösung erhitzt wird, so tritt nur so viel Stickstoff aus, wie dem frei gebliebenen Phenylhydrazin entspricht. Es läfst sich daher die Menge des letzteren bestimmen und, da man die verwendete Menge kennt, das an Aldehyde oder Ketone gebundene Phenylhydrazin berechnen. Zur Ausführung der Bestimmungen dient ein *Apparat*, welchen Derselbe abgebildet und beschrieben hat. An der citirten Stelle ist auch die nähere Ausführung der Methode zu ersehen, sowie die Art der Berechnung der Resultate.

A. Schwicker[2]) hat eine neue Reaction auf *Aceton* angegeben. Wenn in eine Mischung von letzterem und wässerigem

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 100 (IIb), 424; Monatsh. Chem. 12, 524. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 914.

Ammoniak gepulvertes Jod eingetragen wird, so löst sich dieses unter Wärmeentbindung auf. Bald darauf trübt sich die Flüssigkeit und später scheidet sie Jodoform aus. Gleichzeitig treten Essigsäure und stechend riechende Körper auf, deren Dämpfe die Augen heftig zu Thränen reizen, und welche wahrscheinlich Jodderivate des Acetons sind. Der Jodoformniederschlag tritt auch bei Anwesenheit nur geringer Mengen Acetons auf. Alkohol liefert unter gleichen Umständen kein Jodoform, weswegen jene Reaction zur Entdeckung von Aceton im *Alkohol* dienen kann. *Acetaldehyd* verhält sich bei der Reaction ebenso wie das Aceton. Behufs des Nachweises von letzterem in einer Flüssigkeit füge man zu dieser einige Tropfen starker Ammoniaklösung, dann ein bis zwei Tropfen einer etwa $^1/_{10}$-normalen Jodlösung, schüttele um oder erwärme gelinde, um den niederfallenden Jodstickstoff wieder aufzulösen, setze abermals ein bis zwei Tropfen der Jodlösung hinzu u. s. w. Hat sich schliefslich ein beständiger Niederschlag von Jodstickstoff gebildet, so bringe man einige Tropfen verdünnter Natriumthiosulfatlösung hinzu, um den Jodstickstoff wieder aufzulösen. Zur Auffindung von sehr geringen Mengen Aceton wird in etwas abgeänderter Weise verfahren.

L. Vignon [1]) hat über die Bestimmung des *Acetons* im denaturirten *Alkohol* geschrieben. Wenn Jod und Aetznatron bei Gegenwart von Wasser auf Aceton einwirken, so erfolgen zwei Reactionen, welche durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulicht werden: $(CH_3)_2CO + 6J + 4NaOH = C_2H_3O_2Na + CHJ_3 + 3NaJ + 3H_2O$ und $6J + 6NaOH = 5NaJ + NaJO_3 + 3H_2O$. Je nach den Lösungsmitteln waltet die eine oder die andere Reaction vor. Aethylalkohol übt auf den Verlauf derselben einen bemerkenswerthen Einflufs aus, indem er die zweite Reaction unterstützt. Aldehyd begünstigt sehr stark die Bildung des Jodoforms. Ein zu prüfender Alkohol ist zunächst vom Aldehyd zu befreien, darauf mit einem sehr grofsen Ueberschusse von Jod zu behandeln. Man verdünnt 5 ccm des Alkohols mit Wasser auf 250 ccm, läfst auf 5 ccm des Gemisches 10 ccm

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 745; Compt. rend. 112, 873.

doppelt normale Natronlauge und 5 ccm doppelt normale Jodlösung einwirken. Später folgt ein Versuch mit den doppelten Mengen Natronlauge und Jodlösung. Die Bestimmung wird erst dann als richtig angesehen, wenn die beiden Versuche übereinstimmende Mengen Jodoform geliefert haben.

O. Hehner[1]) schrieb über die Identificirung des *Malzessigs.* Um zu entscheiden, ob ein *Essig* aus Malzwürze oder aus Zucker oder Holzessig hergestellt worden ist, will Er aus dem Essigsäuregehalte den Extractgehalt der ursprünglichen Würze berechnen und prüfen, ob der Phosphorsäuregehalt mit dem zu 0,7 bis 0,8 Proc. angenommenen Gehalte der Trockensubstanz des Malzextractes an Phosphorsäure übereinstimmt.

W. J. Syker[2]) bemerkte zur vorstehenden Arbeit, daſs auch aus dem Verhältnisse des Gehalts an Stickstoff und Säure im *Essig* ein Schluſs auf die Herkunft des letzteren gezogen werden könne. Jedes Procent Essigsäure im *Malzessig* entspricht 3,7 Proc. verwendeten Malzes. Letzteres enthält etwa 10 Proc. stickstoffhaltiger Substanz, von welcher ungefähr 45 Proc. löslich sind. Hiernach müſste ein Malzessig mit 6,5 Proc. Essigsäure 1,08 Proc. stickstoffhaltige Substanz enthalten. Bei Untersuchung eines reinen Malzessigs wurden aber nur 0,49 Proc. stickstoffhaltiger Substanz gefunden. Grenzwerthe für den Gehalt des echten Malzessigs an stickstoffhaltigen Substanzen werden sich erst nach einer langen Reihe von Versuchen aufstellen lassen. — Bevor man aus dem Gehalte eines Essigs an Phosphorsäure oder Asche Schlüsse auf die Herkunft des Productes zieht, ist zu beachten, daſs bei der Fabrikation, um einen klaren Essig zu erzielen, oft Kalksalze zugesetzt werden, und daſs, um die Wirkung des Fermentes zu unterstützen, häufig Nährsalze mit hohem Gehalte an Phosphorsäure zur Anwendung gelangen.

L. Crismer[3]) benutzt zum Nachweise kleiner Mengen *Weinsäure* in der *Citronensäure* das Verhalten der beiden Säuren gegen eine mit Wasserstoffhyperoxyd versetzte Auflösung von

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 1020. — [2]) Daselbst, S. 1083. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 6, 23.

molybdänsaurem Ammonium. Citronensäure erzeugt damit nur eine Gelbfärbung, dagegen Weinsäure schon in kleinen Mengen eine Blaufärbung. Zur Ausführung der Prüfung giebt Er 1 g der fraglichen, gepulverten Citronensäure zu 1 ccm der 20 procentigen Molybdatlösung, setzt dann zwei bis drei Tropfen 0,25 bis 0,2 procentiger Wasserstoffhyperoxydlösung hinzu und erwärmt drei Minuten lang auf dem Wasserbade. Wenn auch nur 1 mg Weinsäure zugegen war, so tritt schon eine schwache Blaufärbung auf.

Ch. A. Catlin [1]) hat ein Verfahren angegeben, um den technischen Werth von zum Ersatze des „*Cremor tartari*“ empfohlenen *Backpulvern* festzustellen, namentlich von solchen, welche aus Säurepulver (sauren Phosphaten) einerseits und aus Natriumdicarbonat andererseits bestehen. Es genügt nicht, festzustellen, wie viel Kohlensäure ein Säurepulver überhaupt zu liefern im Stande ist, sondern man mufs untersuchen, wie viel derselben es unter den Bedingungen, welche beim Backen in Betracht kommen, abzugeben vermag. Er bestimmt zunächst auf acidimetrischem Wege, wie viel Kohlensäure das Säurepulver überhaupt zu entwickeln vermag. Sodann erhitzt Er 1 g desselben mit der äquivalenten Menge Dicarbonat und 20 ccm Wasser eine Minute lang auf Siedetemperatur, verdrängt dann die Kohlensäure aus dem Kolben, verbindet diesen mit einem gewogenen Gefäfse zur Absorption des neuen Gases, fügt überschüssige verdünnte Schwefelsäure hinzu und kocht. Aus der Differenz zwischen der der Acidität des Säurepulvers entsprechenden und der zuletzt bestimmten Menge Kohlensäure ergiebt sich, wie viel an dieser das Pulver während des Backens entwickeln wird.

J. A. Wilson [2]) sprach von der Trennung der *Harz-* und *Fettsäuren.* Für diesen Zweck erachtet Er für das beste das Verfahren von Twitchell [3]). Nach Letzterem bleiben Harzsäuren beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung unverändert, während Fettsäuren dabei in ihre neutralen Ester verwandelt werden. Man löse 2,5 bis 3 g des getrockneten

---

[1]) Chem. News 63, 208. — [2]) Daselbst 64, 204. — [3]) The Analyst, October 1891.

Säuregemisches in 25 bis 30 ccm absoluten Alkohols, leite einen constanten Strom von trockenem Salzsäuregas ein, wobei durch kaltes Wasser gekühlt wird, bis keine Säure mehr aufgenommen wird. Nunmehr verstopfe man das Gefäſs, lasse eine halbe Stunde stehen, verdünne mit 100 bis 125 ccm heiſsen Wassers, lasse erkalten und schüttele mit 75 ccm Aether aus. Die Aetherschicht wird mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, sodann mit etwa 50 ccm neutralen Alkohols in einen Kolben übergespült und mit alkoholischer Kalilauge in Gegenwart von Phenolphtaleïn titrirt. Wilson bestätigt die Richtigkeit der von Twitchell mit dieser Methode erhaltenen Resultate. Das Verfahren läſst sich in der Weise abkürzen, daſs man die nicht gewaschene Aetherschicht direct mit Alkohol versetzt und in Gegenwart von Methylorange mit alkoholischer Kalilauge neutralisirt. Alsdann wird mit Phenolphtaleïn versetzt und weiter von der Lauge bis zur Rothfärbung hinzugefügt. Die im zweiten Falle verbrauchte Lauge entspricht dem Gehalte des Säuregemisches an Harzsäuren.

Die Abhandlung von Guenez [1]) über die Bestimmung des *Tannins* ist auch anderswo [2]) zu finden.

R. Koch [3]) hat darauf hingewiesen, daſs bei der gewichtsanalytischen [4]) Bestimmung des *Gerbstoffs* die Ergebnisse sehr von der Beschaffenheit des Hautpulvers abhängen, welches zum Niederschlagen der Gerbsäure dient.

R. L. Whiteley und J. T. Wood [5]) haben gefunden, daſs bei der Methode von Löwenthal [6]) zur Bestimmung des *Gerbstoffs* die Ergebnisse um so höhere werden, je verdünntere Gerbsäurelösungen man verwendet. Es ist rathsam, mit concentrirteren Flüssigkeiten zu arbeiten, weil dann die Resultate viel besser zusammen stimmen.

H. R. Procter [7]) forderte zur Feststellung einheitlicher Methoden für die Bestimmung des *Gerbstoffs* im *Gambir* auf.

---

[1]) JB. f. 1890, 2512. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 814. — [3]) Dingl. pol. J. 280, 141, 159. — [4]) Vgl. JB. f. 1890, 2512. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 523. — [6]) JB. f. 1877, 1083. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 681; Chem. News 64, 11 (Corresp.).

A. Bartel[1]) hat über die Bestimmung des *Gerbstoffs* in *Sauerbrühen* berichtet. Da bei der Bestimmung des Gerbstoffs in letzteren nach der gewichtsanalytischen Methode[2]), in Folge der Mitaufnahme von freien organischen Säuren (Gährungsproducten) durch das Hautpulver zu hohe Gerbstoffgehalte gefunden werden, so hatte J. Meerkatz[3]) vorgeschlagen, die Brühen mit überschüssigem kohlensaurem Baryum abzustumpfen, und behauptet, daſs hierdurch kein Verlust an gerbenden Substanzen verursacht werde. Nach Bartel wird aber durch überschüssiges Baryumcarbonat ein Theil des Gerbstoffs niedergeschlagen. Auch wenn das Baryumsalz nicht bis zum Ueberschusse hinzugesetzt wurde, ergab sich ein erheblicher Verlust an Gerbstoff.

D. Vitali[4]) gab drei Methoden an zur Identificirung des *Saccharins* (*Benzoësäuresulfinids*[5]). Wenn dasselbe mit 3 bis 4 Vol. gelöschten Kalks langsam zur Rothgluth erhitzt wird, so treten Ammoniak und Benzol aus, während der Rückstand Kohlensäure und Schwefelsäure enthält. Um *Benzol* zu erkennen, löse man etwas chlorsaures Kalium vorsichtig in einigen Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure, bringe einen Tropfen der Flüssigkeit in eine Porcellanschale und tauche einen mit der zu prüfenden Flüssigkeit benetzten Glasstab hinein. Ist Benzol zugegen, so tritt eine grüne, dann intensiv blau werdende Färbung auf. Eine zweite Methode zum Nachweise des Saccharins gründet sich auf dessen Spaltbarkeit durch concentrirte Schwefelsäure, wobei Benzoësäure auftritt. Beim dritten Verfahren wird das Saccharin mit Aetzkali erhitzt. Es entstehen dabei Ammoniak, Salicyl- und Schwefelsäure.

G. Bertrand[6]) hat über Farbenreactionen der *Kohlenhydrate* mit Phenolen berichtet. Wenn eine geringe Menge von *Glycosen* mit concentrirter Salzsäure erhitzt wird, welche $^1/_{1000}$ *Orcin* enthält, so entsteht eine orangerothe Färbung. *Pentosen* geben unter denselben Verhältnissen eine violettblaue Farbe.

---

[1]) Dingl. pol. J. 280, 233. — [2]) Vergl. JB. f. 1890, 2512. — [3]) JB. f. 1889, 2490. — [4]) Chem. Centr. 1891b, 91; Staz. sperim. agrar. ital. 20, 521 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1886, 1554, 2074 f. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 5, 932; 6, 259.

Wenn statt des Orcins *Phloroglucin* angewendet wird, so resultirt immer eine rothe Färbung. Diese Reactionen hängen von der Bildung eines Furfurols in Folge der Einwirkung der Salzsäure auf die Kohlenhydrate ab. Mit den Pentosen entsteht gewöhnliches *Furfurol*, mit den Hexosen aber *Methylfurfurol*.

G. de Chalmot und B. Tollens[1]) haben das Verfahren von Günther und Tollens[2]) zur Bestimmung der *Pentaglycosen* (*Pentosen*) in *Pflanzenstoffen* etwas abgeändert. Die Zerlegung der Pentosen geschieht wie früher durch Destillation mit Salzsäure. Das dabei auftretende *Furfurol* wird aber jetzt nicht mehr titrirt, sondern mit essigsaurem Phenylhydrazin ausgefällt. Das niederfallende *Furfurolhydrazon* wägt man und berechnet aus seiner Menge zunächst diejenige des Furfurols und danach diejenige der Pentaglycosen. Die Destillation geschieht mit Salzsäure vom spec. Gewichte 1,06, von welcher man später nochmals nachgieſst; die Fällung des Hydrazons erfolgt aus schwach essigsaurer Flüssigkeit. Das Furfurolhydrazon sammelt man in Asbestfilterröhren, trocknet es im Vacuum bei 50 bis 60° und wägt danach. Zu dem aus dem erhaltenen Hydrazon berechneten Furfurol sind 0,0252 g hinzuzuzählen, um der Löslichkeit des Hydrazons in der Fällungsflüssigkeit Rechnung zu tragen. *Arabinose* lieferte im Durchschnitt 48,72 Proc., *Xylose* 56,25 Proc. Furfurol. Im Allgemeinen gaben Pentaglycosen 52,5 Proc. Furfurol. — Weiter haben Dieselben eine Anzahl von *vegetabilischen Stoffen* mit Salzsäure destillirt und die Hydrazonmengen nach obigen Ansätzen auf Furfurol, sodann auf Pentaglycosen (Arabinose oder Xylose) umgerechnet. Es wurden dabei immer 2 bis 5 g Material zunächst mit 100 ccm Salzsäure destillirt, dann aber so lange Salzsäure nachgegossen, bis das Destillat keine Furfurolreaction mehr gab. In dieser Weise fanden Sie im *Kirschgummi* 45 bis 46 Proc. Arabinose, im *Weizenstroh* 24,9 Proc., *Haferstroh* 22,6 Proc., *Buchenholz* 19,7 Proc. und *Tannenholz* 7,8 Proc. Xylose.

W. E. Stone[3]) hat über die Bestimmung des *Furfurols* und

---

[1]) Ber. 1891, 694. — [2]) JB. f. 1890, 2500. — [3]) Ber. 1891, 3019; Chem. Centr. 1891 b, 892.

der *Pentaglycosen* (*Pentosen*) in *Pflanzenstoffen* geschrieben. Er modificirte das von Günther und Tollens[1]) zu diesem Zwecke angegebene Verfahren dahin, dafs Er das Furfurol enthaltende, salzsaure Destillat[2]) mit Soda neutralisirte, etwas überschüssige Essigsäure hinzusetzte und auf ein bestimmtes Volum verdünnte. Proben dieser Flüssigkeit werden mit einer Auflösung von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g essigsaurem Natrium in 500 ccm Wasser titrirt, welche gegen eine Furfurollösung von bekanntem Gehalte eingestellt ist. Letztere bereitet man durch Auflösung von 1 g reinem Furfuramid in wenig Essigsäure und Verdünnen auf ein Liter. Die Phenylhydrazinlösung ist sehr unbeständig und verliert ihren Wirkungswerth nach 24 Stunden. Zur Ausführung der Titrirung versetzt man 25 ccm des Destillates mit einem gewissen Volume der Hydrazinlösung, erhitzt rasch zum Sieden, wobei die Flüssigkeit zuerst gelb und dann roth wird, kühlt sofort und schnell ab, filtrirt eine kleine Portion (2 ccm) der Flüssigkeit ab und wiederholt die Filtration, falls das erste Filtrat nicht völlig klar bleiben sollte. Darauf wird das doppelte Volum Fehling'scher Lösung hinzugefügt, umgeschüttelt und aufgekocht. Wenn auch nur Spuren von überschüssigem Phenylhydrazin zugegen waren, so erfolgt sofort die Reduction von Kupferoxyd unter Auftreten einer auffallend grüngelben Färbung. Ist dagegen überschüssiges Furfurol vorhanden, so wird die Kupferlösung nicht verändert. Je nach dem Resultate dieser Prüfung wird bei einer zweiten u. s. w. Titrirung mehr oder weniger Hydrazinlösung angewendet, bis man den genauen Bedarf an dieser erfahren hat. Diese Methode zur Titrirung des *Furfurols* giebt sehr genaue Resultate. Bei der Destillation von Vegetabilien mit Salzsäure geben die in diesen enthaltenen Pentosen zu wenig Furfurol, doch sind die Zahlen unter einander vergleichbar. Es kann somit das Verfahren zur Bestimmung der Pentosen in Vegetabilien Verwendung finden.

A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens[3]) machten

---

[1]) JB. f. 1890, 2500. — [2]) Vgl. de Chalmot und Tollens, dieser JB., vorige Seite. — [3]) Ber. 1891, 3575.

gleichfalls Mittheilungen über die Bestimmung des *Furfurols* und der in *Pflanzenstoffen* vorkommenden *Penta-Glycosen* (*Pentosen*) und *Pentosane*. — Zunächst bemerken Sie, dafs die von Günther und Tollens[1]) angegebene Methode zur Bestimmung der Pentosen auch ohne die von Stone[2]) vorgeschlagenen Abänderungen gute Resultate liefere. — Ferner machten Sie eingehendere Mittheilungen über die Methode von Günther und Tollens[3]) zur Bestimmung des Furfurols, sowie zur Ermittelung der Pentosen durch Destillation mit Salzsäure und Titrirung des Furfurols. Man vermische 5 g der zu untersuchenden Substanz in einem Kolben mit 100 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,06 (12 procentig). Der Kolben trägt einen Gummistopfen, durch welchen das Rohr einer Hahnpipette und das Destillationsrohr gehen, welches letztere unterhalb der Biegung zu einer Kugel erweitert ist. Der Kolbeninhalt wird im Oelbade auf 145 bis 150° erhitzt. Die Dämpfe condensirt man in einem Liebig'schen Kühler. Sobald ein Tropfen des Destillates sich mit essigsaurem Anilin roth färbt (Furfurol), läfst man mittelst des Trichters ein Gemisch von 1 Vol. der obigen Salzsäure und 2 Vol. Wasser eintropfen, wobei man sorgt, dafs das Volum der Flüssigkeit im Kolben constant bleibt. Man setzt die Destillation fort, bis kein Furfurol mehr entweicht, welcher Zeitpunkt in vier bis sechs Stunden eintritt. Das Destillat wird mit Sodapulver neutralisirt, mit Essigsäure wieder angesäuert und dann mit einer Auflösung von essigsaurem Phenylhydrazin von bekanntem Wirkungswerthe titrirt. Letztere läfst man so lange einfliefsen, bis ein mit Anilinacetat getränktes Papier von einem Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr geröthet wird. Zur Herstellung der Hydrazinlösung löst man 5 g umdestillirtes, reines Phenylhydrazin nebst 3 g Eisessig in Wasser und bringt auf 100 ccm. Die Flüssigkeit ist veränderlich und mufs daher alle 24 Stunden erneuert werden. Zur Ermittelung ihres Wirkungswerthes löst man 0,2 bis 0,3 g reines Furfurol in Wasser, bringt auf 500 ccm und titrirt diese Flüssigkeit mit der Hydrazinlösung. Das nach

---

[1]) JB. f. 1890, 2500; vgl. auch de Chalmot und Tollens, diesen JB., S. 2528. — [2]) Daselbst. — [3]) JB. f. 1890, 2500.

der erwähnten Methode gefundene Furfurol wird auf Arabinose, Xylose oder, wenn beide vorhanden sind resp. man nicht weifs, welche von beiden in der untersuchten Substanz enthalten sind, auf Pentaglycose umgerechnet, indem man mit Factoren multiplicirt, welche durch Bestimmung der Furfurolausbeute aus Arabinose und Xylose experimentell gefunden sind. Später wird auf Araban, Xylan oder Pentosan (siehe unten) berechnet. Arabinose lieferte 42,01 bis 57,77 Proc. Furfurol, Xylose 50,69 bis 55,61 Proc. — Dieselben machten sodann weitere Angaben zur Methode von de Chalmot und Tollens[1]) für die Bestimmung der Pentosen durch Destillation mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestimmung des Furfurols resp. Furfurolhydrazons. Bei der Destillation wird zum Nachfüllen am besten ebenfalls Salzsäure vom spec. Gewicht 1,06 statt der verdünnteren verwendet. Nach zwei Stunden ist alsdann die Furfurolbildung beendet. Das Furfurolhydrazon wird im Vacuum mit wenig Wasser gewaschen. Durch Multipliciren seines Gewichtes mit 0,516 findet man das entsprechende Quantum Furfurol, zu welchem 0,025 g, als in der Fällungsflüssigkeit und im Waschwasser verblieben, hinzuzuzählen sind. Die so erhaltene Summe rechnet man auf Procente der untersuchten Substanz aus, um dann die dem Furfurol entsprechenden Mengen an Pentosen zu berechnen, und zwar letztere unter Anwendung der von Denselben empirisch bestimmten Factoren. — Dieselben haben schliefslich noch in verschiedenen *Vegetabilien* die Gehalte an Pentosen bestimmt und die entsprechenden Mengen von *Pentosanen* (Araban, Xylan u. s. w.) berechnet. Die *Pentosen* machen einen beträchtlichen Antheil der seither meistens als echte Kohlenhydrate angesprochenen „stickstofffreien Extractstoffe“ aus. In Wahrheit sind aber nicht diese Pentosen selbst in den Vegetabilien enthalten, sondern wasserärmere Substanzen, welche *Pentosane* genannt werden (Holzgummi oder Xylan, Arabinsäure oder Metaraban)[2]). Es sind somit die Furfurolausbeuten nicht auf Pentosen, sondern auf die Pentosane umzurechnen. *Xylan* (Holzgummi) und *Metaraban* haben wahrscheinlich die Formel $C_5H_8O_4$.

[1]) Dieser JB., S. 2528. — [2]) Siehe E. Schulze, Ber. 1890, 3110.

Maquenne[1]) berichtete über die Anwendung des *Phenylhydrazins* zur Identificirung der *Zuckerarten*. Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Osazone erlaubt nicht immer die Unterscheidung verschiedener Zuckerarten, zumal wenn mehrere der letzteren gleichzeitig zugegen sind (z. B. Glycose und Galactose), oder wenn es sich um die Unterscheidung von Glycose, Mannose und Lävulose handelt, da diese drei Zuckerarten das gleiche Phenylglycosazon vom Schmelzpunkte 205° liefern. Dagegen gelingt die Identificirung der verschiedenen reducirenden Zuckerarten, wenn man gleich lange Zeit ein bestimmtes Gewicht der letzteren mit der stets gleichen Menge einer essigsauren Phenylhydrazinlösung erhitzt. Es geben nämlich dann die verschiedenen Zuckerarten sehr verschiedene Mengen von Osazonen, aber jede Zuckerart immer die gleiche Menge.

C. W. Andrews[2]) machte Bemerkungen über die polarimetrische Bestimmung der *Saccharose*. Er giebt Coëfficienten an zur Berücksichtigung des Einflusses[3]) der Temperatur (10 bis 40°) auf die Ablesungen. Er erinnert[4]) sodann daran, dafs die sogenannte Normallösung von Rohrzucker für die Ventzke'sche Saccharimeterscala 26,048 g des reinen Zuckers in 100 ccm bei 17,5° enthält. Die Wägung hat mit Messinggewichten in der Luft zu geschehen und nicht im Vacuum. Ferner macht Derselbe Bemerkungen über die abweichenden Angaben betreffs des Normalgewichtes für die Soleil'sche Saccharimeterscala[5]). Was den Einflufs der Färbungen von unreinen Zuckerlösungen auf die Genauigkeit der polarimetrischen Beobachtungen anlangt, wenn diese überhaupt ausführhar sind, so hat Er einen solchen nicht deutlich wahrnehmen können, wenn ein Soleil-Scheibler'sches Farbensaccharimeter angewendet wurde.

Th. Seliwanow[6]) hat über Farbenreactionen der *Glycosen* und des *Rohrzuckers* berichtet. Bei der Ihl'schen[7]) Reaction verliert sich bekanntlich die Färbung der Flüssigkeit beim Ver-

---

[1]) Compt. rend. 112, 799. — [2]) Separatabdruck aus Technology Quarterly J. 2, 372. — [3]) Siehe Derselbe, diesen JB., S. 2534. — [4]) Siehe Landolt, JB. f. 1888, 446. — [5]) Siehe u. A. Bornträger, diesen JB., S. 2534. — [6]) Chem. Centr. 1891 a, 55. — [7]) JB. f. 1885, 1977.

dünnen mit Wasser, sofern Milchzucker, Traubenzucker u. s. w. vorliegen, während dies bei Gegenwart von Saccharose nicht der Fall ist. Wenn eine kalt bereitete wässerige Auflösung von 2 Thln. *Saccharose* und 1 Thl. *Resorcin* mit concentrirter Salzsäure versetzt und rasch erhitzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit schnell und scheidet beim Erkalten einen braunen, in Alkohol mit schöner rother Farbe löslichen Niederschlag aus. Auch *Lävulose* und *Raffinose* geben die Färbung und den Niederschlag, nicht aber *Dextrose*, *Galactose*, *Maltose*, *Dambose*, *Milchzucker* und *Inosit*.

H. Ost[1]) hat weiter[2]) über die Bestimmung der *Zuckerarten* mit Hülfe von Kupferkaliumcarbonatlösung geschrieben. Seine jetzigen Versuche beziehen sich auf das Reductionsvermögen der *Maltose*.

A. Bornträger[3]) hat Beiträge geliefert zur optischen Bestimmung von *Dextrose* und *Lävulose* neben einander. Um im *Moste*, in *Süfsweinen*, im *Honig* u. s. w. bei Fehlen von Saccharose und sonstigen optisch activen Stoffen einerseits die Gesammtmenge des *reducirenden Zuckers*, andererseits das relative Mengenverhältnifs von Dextrose und Lävulose festzustellen, wird meistens die Methode Fehling-Soxhlet[4]) mit den polarimetrischen Untersuchungen combinirt. Bereits früher hatte Derselbe[5]) hervorgehoben, dafs dieses System nur dann ganz richtige Resultate liefern kann, wenn geradeauf Invertzucker vorliegt, da von der Lävulose weder das Drehungs- noch das Reductionsvermögen endgültig festgestellt waren. Daher rieth Er an, jenes von Neubauer[6]) in die Weinanalyse eingeführte System oder vielmehr die von Diesem aufgestellte Berechnungsart zu verlassen, bis erst für die Lävulose die erforderlichen Factoren endgültig festgestellt sein sollten, und vorläufig nur zu berechnen, ob der vorliegende reducirende Zucker geradeauf Invertzucker sei oder ob in ihm die Dextrose oder die Lävulose mehr oder weniger

---

[1]) Ber. 1891, 1634. — [2]) JB. f. 1890, 2517. — [3]) Separatabdruck aus Zeitschr. d. Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches 1890, 282. — [4]) JB. f. 1878, 1075; f. 1880, 1011 f. — [5]) JB. f. 1888, 2606; f. 1889, 2462. — [6]) JB. f. 1877, 1087.

vorherrsche. Das von Bornträger zum genannten Zwecke für *Weine* angewendete Verfahren ist bereits beschrieben worden [1]). Zur Auffindung etwa anwesender *Saccharose* erhitzt Er den Wein mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,10 für 20 Minuten in 67 bis 70° warmem Wasser, kühlt rasch ab, neutralisirt und verfährt weiter, wie oben angegeben wurde. Man kann auch das Erhitzen umgehen und die mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit nur über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. — In Betreff des Restes der Abhandlung sei auf den vorigen Jahresbericht (a. a. O.) verwiesen.

P. E. Alessandri [2]) verwendet Cuprammoniumacetat bei der Bestimmung der *Glycose.*

C. W. Andrews [3]) hat den Einflufs der Temperatur auf das specifische Drehungsvermögen des *Rohrzuckers* untersucht [4]). In Uebereinstimmung mit Resultaten von Dubrunfaut [4]) fand Er, dafs, unter Berücksichtigung der Aenderung des specifischen Gewichtes der Lösungen und der Rohrlänge, die specifische Rotation eine um so niedrigere war, bei je höherer Temperatur man beobachtete. Die Abhängigkeit des specifischen Drehungsvermögens der *Saccharose* von der Temperatur wird durch die Gleichung ausgedrückt: $[\alpha]^t_D = [\alpha]^{20}_D - 0{,}000114\,(t - 20)$. Setzt man 66,5 als mittleren Werth von $[\alpha]^t_D$, so ergiebt sich 0,000171 als Coëfficient für eine Aenderung von je 1° in der Temperatur zwischen 18 und 41°.

A. Bornträger [5]) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die Inversion der *Saccharose* durch Salzsäure. Er hat für alle Ihm bekannten Abänderungen der Clerget'schen [6]) Methode die Inversionswerthe festgestellt. Zunächst aber bewies Er, dafs, Tuchschmid's [7]) Angaben entsprechend, die sogenannte

---

[1]) JB. f. 1888, 2606; f. 1889, 2462. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 519 (Ausz.). — [3]) Separatabdruck aus Technology Quarterly J. 2, 367. — [4]) Vgl. Mitscherlich, Berl. Akad. Ber. 1842, 150; Ventzke, J. pr. Chem. [2] 28 (1843), 101; Dubrunfaut, Ann. chim. phys. [3] 18 (1846), 101; Tuchschmid, JB. f. 1870, 185. — [5]) Separatabdruck aus Zeitschr. für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches 1890, 876. — [6]) JB. f. 1849, 126. — [7]) JB. f. 1870, 185.

Normallösung für die Saccharimeter mit Soleil'scher (französischer) Scala in 100 Mohr'schen Cubikcentimetern etwa 16,35 g reine [1]) Saccharose enthalten mufs und nicht 16,19 g, wie dagegen Girard und De Luynes [2]) behauptet hatten. Die Normallösung für die Ventzke'sche (deutsche) Scala enthält bekanntlich in jenem Volum 26,048 g Saccharose. Alle Angaben über Polarisation in dieser Arbeit beziehen sich auf die Temperatur von 20°. *1. Inversionsvorschriften für Soleil's Scala.* Nach Clerget soll man das französische Normalgewicht in Wasser zu 100 ccm lösen, 50 ccm der Flüssigkeit mit reiner, rauchender Salzsäure (Dichte 1,2 ?) auf 55 ccm bringen und nun derart erhitzen, dafs nach etwa 10 Minuten die Lösung auf 68° kommt, worauf abgekühlt und im 220 mm-Rohre polarisirt wird. Für reine Saccharose stellte Clerget die Formel $Z = \frac{100\,S}{144 - t/2}$ auf, nach welcher die invertirte Flüssigkeit im 220 mm-Rohre bei 20° die Rotation — 34 zeigen würde. Unter Anwendung der von Creydt [3]) in die Inversionsarbeit eingeführten 38 procentigen Salzsäure (spec. Gewicht 1,188 bei 15°), welche auch Herzfeld (a. a. O.) benutzte, fand Bornträger für die Vorschrift von Clerget die Drehung — 34,35, also den Inversionswerth 134,35. Casamajor [4]) betonte, dafs mehrere Autoren vorgeschrieben hätten, die Flüssigkeit mindestens 15 Minuten lang auf 70° zu halten. Als Bornträger das zu invertirende Gemisch in 73° warmes Wasser einsetzte, erreichte die Masse nach fünf Minuten die Temperatur von 70°. Es wurde nun 15 Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten. Der gefundene Inversionswerth war 132,94, also merklich kleiner als bei Clerget's Verfahren. Als Er die auf 68° gebrachte Flüssigkeit noch 10 Minuten lang auf dieser Temperatur erhielt, also im Ganzen etwa 15 Minuten erhitzte, fand Bornträger den Inversionswerth 133,82. Creydt [5]) hatte angegeben, dafs bei Einsetzen des Gemisches in ein etwas über 70° warmes Wasserbad ersteres nach

---

[1]) Vgl. Herzfeld, JB. f. 1888, 2582. [Dort mufs in der Fufsnote [7]) stehen: Chem. Centr. 1888, 1245 statt 438! *B.*] — [2]) JB. f. 1875, 131. — [3]) JB. f. 1887, 2461. — [4]) JB. f. 1879, 168; f. 1881, 1210. — [5]) JB. f. 1888, 2582.

vier bis fünf Minuten etwa 67° erreicht habe. Nach weiteren 11 bis 10 Minuten währendem Erwärmen auf 67 bis 70° habe sich der Inversionswerth 133,85 ergeben. Als Bornträger das Kölbchen in 72° warmes Wasser einsetzte, worin sein Inhalt in vier Minuten eine Temperatur von 68° erreichte und nun 11 Minuten bei dieser Temperatur erhielt, fand Er den Inversionswerth 133,77. Das Resultat war also deutlich niedriger als das nach der Clerget'schen Vorschrift erhaltene. Gubbe[1]) hatte gesagt, dafs Clerget jene saure Flüssigkeit acht Minuten lang der Wärme eines 68grädigen Wasserbades aussetzte. Nach dieser Arbeitsweise fand Bornträger den Inversionswerth 134,17. Wohl[2]) hatte durch $7^1/_2$ Minuten langes Einsetzen der zu invertirenden Flüssigkeit in ein etwas über 70° warmes Wasserbad (welches derart erhitzt wurde, dafs der Kolbeninhalt für fünf Minuten 67 bis 70°, aber möglichst genau 69° zeigte) den Inversionswerth 133,99 gefunden. Statt dieser Zahl hat Bornträger 134,17 erhalten. Es giebt somit für die französische Normallösung die letztere Erhitzungsart thatsächlich (vgl. Herzfeld, l. c.) fast genau dieselben Resultate wie die ursprüngliche Arbeitsweise Clerget's. Um das Maximum des Inversionswerthes für die französische Normallösung festzustellen, hat Bornträger dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur (18 bis 20°) invertirt. Nach dem Verweilen über Nacht war der höchste Inversionswerth von 134,69 erreicht. Diese Versuche zeigen noch, dafs bei der Erhitzung nach Clerget's und Herzfeld's (siehe unten, S. 2538) Vorschriften nur sehr wenig Invertzucker zerstört wird. Da für das Arbeiten mit der deutschen Normallösung wiederholt vorgeschrieben worden war, die invertirte Flüssigkeit (55 ccm) vor der Polarisation (auf 100 ccm) zu verdünnen, so hat Bornträger den Einflufs dieser Abänderung auch für die französische Normallösung wiederholt festgestellt. Als Er u. A. die nach Clerget invertirte Flüssigkeit im verdünnten Zustande polarisirte, ergab sich der Inversionswerth 132,5 statt 134,35. *2. Inversionsvorschriften für Ventzke's Scala.* Als Bornträger 50 ccm der

[1]) JB. f. 1885, 339. — [2]) JB. f. 1888, 2582.

deutschen Normallösung mit 5 ccm 38procentiger Salzsäure über Nacht stehen liefs, fand Er als höchsten Inversionswerth 134,98. Bei der Erhitzungsmethode Clerget's ergab sich der Werth 134,65. Als die invertirte Flüssigkeit erst nach dem Verdünnen polarisirt wurde, resultirte 132,80, und als dabei gleichzeitig mit Soda neutralisirt worden war, ergab sich die Zahl 134,20. Es ist also beim Invertiren in der Kälte eine nur wenig höhere Zahl gefunden worden als bei der Erhitzungsart Clerget's. Aufserdem ist der Inversionswerth bei Polarisation der unverdünnten Invertzuckerlösung erheblich höher ausgefallen als bei Untersuchung der einfach verdünnten Flüssigkeit, aber nur wenig höher als bei Polarisation der erst neutralisirten und dann verdünnten Lösung. Den noch aus zahlreichen anderen Versuchen Bornträger's hervorgehenden Einflufs der blofsen Verdünnung hatte bereits Creydt (a. a. O.) erkannt. Nach obigen und sonstigen Untersuchungen Bornträger's ist die Angabe von Reichardt und Bittmann [1]) unrichtig, dafs bei der Polarisation der *verdünnten*, *sauren* oder *neutralisirten* Flüssigkeit die nämlichen Resultate erhalten würden. Als nach der Letzteren Angabe 50 ccm der deutschen Normallösung mit 5 ccm 20procentiger Salzsäure für 15 Minuten in 67 bis 70° warmes Wasser eingestellt wurden, ergab sich für die unverdünnt polarisirte Lösung der Inversionswerth 133,88, dagegen 133,66, wenn 38procentige Säure verwendet worden war, während Creydt im letzteren Falle 133,77 gefunden hatte. Bei gleicher Operationsweise erkannte Bornträger für die französische Normallösung mit 20- und 38procentiger Salzsäure resp. die Inversionswerthe 133,30 und 133,77. Creydt hatte für die deutsche Lösung (Salzsäure von 38 Proc.) 133,85 gefunden, als Er die saure Flüssigkeit in 72° warmes Wasser einsetzte und ihre Temperatur constant auf 68 bis 70° erhielt. Dabei hatte das Erhitzen einschliefslich des Anwärmens 15 Minuten gedauert. Wolf [2]) hatte bei ein viertelstündigem Einstellen in constant auf 68° gehaltenes Wasser und nachfolgendem Verdünnen den Werth 132,05 erhalten (Salzsäure von 38,5 Proc.),

---

[1]) JB. f. 1883, 1617. — [2]) JB. f. 1888, 2583.

während Bornträger beim Erhitzen nach Creydt's Vorschrift und späterem Verdünnen 132,20 statt des von Creydt und von Herles[1]) angegebenen Resultates 132,43 erhielt (38procentige Salzsäure). Nach Landolt[2]) soll man 15 Minuten auf 67 bis 70° erhitzen, direct oder nach dem Verdünnen polarisiren. Da dies zu der Annahme führen konnte, dafs nach dem Erreichen jener Temperatur noch eine Viertelstunde auf derselben erhalten werden sollte, so hat Bornträger auch in letzterer Weise gearbeitet, und zwar mit 38procentiger Säure. Er fand ohne Verdünnung 133,11 und beim Verdünnen 131,40. Creydt hat weiter erkannt, dafs bei Seiner Erhitzungsweise und späterem Verdünnen auf 100 ccm höhere Resultate erzielt werden, wenn man vor der Inversion die saure Flüssigkeit auf 85 ccm bringt (133,0), als wenn man die 55 ccm ohne Weiteres erhitzt. Wie Herzfeld aus Untersuchungen von Dammüller[3]) und Wohl[4]) folgerte, ergeben sich beim Erhitzen des $^1/_2$-Normalgewichtes Saccharose mit 5 ccm 38procentiger Salzsäure und 50, 70, 75 resp. 80 ccm Wasser auf genau 69° (Thermometer in der Lösung), sowie späterem Verdünnen auf 100 ccm, die höchsten Inversionswerthe bei der stärksten Verdünnung und nur sieben Minuten langem Erwärmen, vom Einsetzen in das 72 bis 73° warme Wasserbad ab gerechnet, wobei die Lösung nur fünf Minuten wirklich auf 69° bleibt. Herzfeld räth daher, 13,024 g Saccharose mit 75 ccm Wasser und 5 ccm 38procentiger Salzsäure sieben bis acht Minuten lang in ein etwas über 70° warmes Wasserbad einzusetzen, den Inhalt des Kölbchens auf 67 bis 70°, möglichst aber auf 69° zu halten, und nach dem Verdünnen auf 100 ccm zu polarisiren. Derart soll sich der Inversionswerth 132,66 ergeben. Herles[1]) hat statt dessen 133,30 gefunden. Bornträger, welcher im Allgemeinen Herzfeld's Angaben bestätigte, fand durch Erhitzen von 50 ccm der Normallösung mit 5 ccm 38procentiger Salzsäure, nach des Letzteren Angaben, bei Polarisirung der unverdünnten Flüssigkeit 134,49. Als die 50 ccm Normallösung unter Zusatz von 25 resp. 45 ccm Wasser u. s. w. ebenso erhitzt wurden, ergaben

[1]) JB. f. 1889, 2469. — [2]) JB. f. 1887, 360; f. 1888, 446. — [3]) JB. f. 1888, 2582. — [4]) Daselbst.

die auf 100 ccm gebrachten Flüssigkeiten die Inversionswerthe 132,70 resp. 132,80. Unter den gleichen Verhältnissen hat Bornträger ferner die französische Normallösung invertirt. Auch hier ergaben sich die höchsten Werthe bei $7^1/_2$ Minuten währendem Erhitzen. Wenn das Volumen der Flüssigkeit beim Invertiren nur 55 ccm betrug und wenn unverdünnt polarisirt wurde, so resultirten stets bei dieser Erhitzungsart nur um wenig niedrigere Werthe als bei der Clerget'schen, und zwar für beide Normallösungen. Nach den Resultaten Bornträger's ist die leichter auszuführende Erhitzungsart Herzfeld's der Clerget-schen gegenüber zu empfehlen. Ebenso ist es rathsam, die von Herzfeld vorgeschlagene Verdünnung bei der Inversion vorzunehmen. — Bereits Herzfeld hatte die Anwendung 19 procentiger statt der 38 procentigen Salzsäure erwähnt, aber gesagt, dafs Er mit ersterer viel zu niedrige Zahlen erhalten habe. Bornträger hat nun auch mit der 20 procentigen Säure die hauptsächlichsten Inversionsvorschriften ausgeführt. Für die französische und für die deutsche Normallösung fand Er nach dem einfachen Verweilen über Nacht 133,50 resp. 128,60 (unverdünnt polarisirt); ersterer Werth war nach 30 Stunden noch derselbe, während der letztere nach 48 Stunden auf 133,0 und nach 72 Stunden auf 134,1 gestiegen war. Ferner ergaben sich für beide Lösungen beim Erhitzen nach Clerget und Polarisiren der unverdünnten Flüssigkeiten die Werthe 131,54 resp. 130,25, welche nach dem Verbleib über Nacht auf 133,52 resp. 134,10 stiegen, also vorstehende Maximalwerthe erreichten. Als die beiden Normallösungen mit ebenfalls $^1/_{10}$ Volum der Säure in 72° warmes Wasser eingesetzt und nun auf 67 bis 70° gehalten wurden, ergaben sich die höchsten Werthe (133,46 resp. 134,10, unverdünnt polarisirt) nach 10 Minuten währendem Erhitzen. Bei dem ebenso bewirkten Erhitzen von 50 ccm der beiden Normallösungen mit 25 ccm Wasser und 5 ccm 20 procentiger Salzsäure, sowie Polarisation nach dem Verdünnen auf 100 ccm, resultirten die höchsten Werthe (132,17 resp. 132,20) bei einer Versuchsdauer von 15 Minuten. — Bereits früher [1]) hatte Bornträger

[1]) JB. f. 1889, 2462.

hervorgehoben, wie *Chlorkalium* und *Chlornatrium* das Drehungsvermögen des Invertzuckers merklich erhöhen. Aus mehreren Stellen der gegenwärtigen Arbeit geht dem entsprechend hervor, dafs es keineswegs gleichbedeutend ist, ob man eine mit Salzsäure invertirte Zuckerlösung (55 ccm) nach dem einfachen Verdünnen (auf 100 ccm) oder erst nach dem Neutralisiren und Verdünnen polarisirt. Entgegen der Angabe Anderer [1]) ergab sich ferner, dafs es ohne Belang ist, ob man die Neutralisation der völlig erkalteten Flüssigkeit mit Soda, Aetznatron, Aetzkali, Aetzkalk, Aetzbaryt oder Magnesia vornimmt. Es erhöhen somit äquivalente Mengen der Chloride von Kalium, Natrium, Calcium, Baryum und Magnesium gleich stark die Drehung wässeriger Invertzuckerlösungen; und zwar thun sie dies in höherem Grade als die entsprechende Menge Salzsäure.

R. Hammerschmidt [2]) hat über die Bestimmung der *Saccharose* durch *Inversion* gearbeitet. Bei der Methode von Clerget [3]) kann bei verlängerter Einwirkung der Salzsäure sich eine Ueberinversion ergeben, in deren Folge die Linksdrehung des *Invertzuckers* wieder abnimmt. Es empfiehlt sich, die Constante der Linksdrehung unter den nämlichen Bedingungen festzustellen, unter welchen später die Inversion des zu prüfenden Zuckers ausgeführt werden soll. — Derselbe hat Tabellen aufgestellt, welche der Abhängigkeit des Drehungsvermögens des *Rohr-* und *Invertzuckers* von der Concentration Rechnung tragen und so gestatten, die erforderlichen Correcturen an der abgelesenen Polarisation vor und nach der Inversion anzubringen. — *Neutrale Salze* erhöhen bei Gegenwart freier Salzsäure das Drehungsvermögen von Invertzuckerlösungen annähernd doppelt so stark als die dem Salze äquivalente Menge *Salzsäure*. Die *organischen Säuren* vermindern das Drehungsvermögen des Invertzuckers mit Ausnahme der *Citronen-* und *Oxalsäure*, welche es etwas erhöhen. Dieser Einflufs kann indessen gegenüber demjenigen der Chloride vernachlässigt werden. Bei Untersuchung einer *Melasse* mit

---

[1]) Vgl. u. A.: Maumené, JB. f. 1875, 793; Casamajor, JB. f. 1879, 168; Reichardt und Bittmann, a. a. O. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 734. — [3]) JB. f. 1849, 122 ff.

50 Proc. Saccharose und 12 Proc. Sulfatasche fand sich, dafs die Salze den durch Vernachlässigung der Concentration entstehenden Fehler bei Clerget's Formel vollständig aufheben. *Essigsaures Natrium* bleibt ohne Einflufs auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers. — Bei der Inversion der Saccharose mit Salzsäure ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Flüssigkeit auf 67° erwärmt wird, von Wichtigkeit. Das Anwärmen soll stets in gleicher Weise stattfinden, da auch schon unterhalb 67° eine schwache Inversion erfolgt.

C. O'Sullivan und F. W. Thompson [1]) erhitzen zur Bestimmung der *Saccharose* in Lösungen, welche nicht durch Säuren invertirt werden dürfen, diese Flüssigkeiten auf 55°, setzen etwas Bierhefe hinzu und erhalten die angegebene Temperatur vier Stunden hindurch. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit aufs Doppelte des ursprünglichen Volums verdünnt. Aus der Abnahme des optischen Drehungsvermögens und der Zunahme des Reductionsvermögens gegen Kupfersalze im Vergleiche zu denjenigen der ursprünglichen Flüssigkeiten — auf eine und dieselbe Concentration bezogen — ergiebt sich der Gehalt an Saccharose.

M. Schmöger [2]) schrieb über die Bestimmung von *Zuckerarten (Trauben-, Milch- und Invertzucker)* mit Ost'scher [3]) Kupferlösung. — Er hat zunächst die von Letzterem für Seine concentrirtere Lösung aufgestellte Tabelle über das Verhältnifs von angewendetem Zucker und reducirtem Kupfer auf ihre Richtigkeit geprüft. Beim Arbeiten mit Traubenzucker erhielt Er etwas höhere Zahlen als Ost, doch waren die Differenzen nicht grofs zu nennen. Milchzucker lieferte weder unter einander, noch auch mit den von Letzterem angegebenen Werthen gut übereinstimmende Resultate. Auch mit Invertzucker ergaben sich etwas höhere Werthe, als Ost angegeben hatte, indessen war die Uebereinstimmung eine ziemlich befriedigende. Schmöger bestätigt Dessen Angabe, dafs die von Diesem beim Invertzucker gefundenen

---

[1]) Chem. Soc. J. 59, 46. — [2]) Ber. 1891, 3610. — [3]) JB. f. 1890, 2517; dieser JB., S. 2533.

Zahlen noch volle Gültigkeit haben, wenn auf 100 Thle. Invertzucker 100 und mehr Theile *Saccharose* zugegen sind. — Für die Bestimmung von wenig Invertzucker neben viel Saccharose ist Ost's kupferärmere Lösung zu empfehlen, wie auch Dieser gesagt hatte. — Bei Anwendung der Ost'schen Lösungen ist darauf zu achten, dafs keine Calciumsalze zugegen seien, weil sich sonst dem Kupferoxydul kohlensaures Calcium beimischt, was beim Gebrauche Fehling'scher Lösung nicht stattfindet. Man kann aber aus Calciumsalze enthaltenden Zuckerlösungen jenes Metall durch neutrales Kaliumoxalat ausfällen und das Filtrat nach Ost titriren. Ein Nachtheil der kupferreicheren Lösung des Letzteren besteht darin, dafs diese, wenn viel Wasser zugegen ist, beim Kochen Kupferoxyd abscheidet. Die kupferärmere Flüssigkeit thut dies nicht. Ebenso wenig setzt diese beim Aufbewahren in Glasflaschen einen kupferhaltigen Niederschlag ab, während dies bei der concentrirteren Lösung erfolgt (kieselsaures Kupfer)[1].

Striegler[2]) zieht für die Bestimmung des *Invertzuckers* in der *Melasse* die Soldaini'sche[3]) der Fehling'schen Lösung vor, da erstere innerhalb weiter und leicht einzuhaltender Grenzen ohne Wirkung auf die *Saccharose* bleibt. Bleiessig darf zur Klärung der Melasse nicht verwendet werden, da man sonst zu niedrige und auch unter einander abweichende Resultate erhalten würde, wahrscheinlich deswegen, weil der Bleiniederschlag wechselnde Mengen von Invertzucker mit niederreifst. Zur Aufhellung der Melasse verwende man Blutkohle. Die Calciumsalze werden durch Erhitzen mit Soda auf 90 bis 95° zersetzt. Wenn man diese Operation nur in der Kälte vornimmt, so geht später in das zu wägende Kupferoxydul Calciumoxyd über. Derselbe nimmt die Analyse der Melasse in folgender Weise vor. Er löst 10 g der letzteren in etwa 70 ccm Wasser, fügt Sodalösung hinzu,

---

[1]) Nach einer brieflichen Mittheilung von Ost an Schmöger hat Ersterer eine Abscheidung von kieselsaurem Kupfer beim Aufbewahren der Lösungen nicht beobachten können. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 211. — [3]) JB. f. 1876, 1033.

erhitzt auf 90 bis 95°, bis der Niederschlag pulverig geworden ist, kühlt ab, bringt auf 100 ccm, setzt 1 bis 2 g Blutkohle hinzu, schüttelt um und filtrirt. 50 ccm des Filtrates werden in 100 ccm Soldaini'scher Lösung gebracht, worauf man vier Minuten kocht, eine Minute absitzen läfst, durch ein doppeltes Filter giefst, zunächst mit einer Auflösung von Kaliumdicarbonat das noch in Lösung befindliche Kupfer entfernt und darauf das Auswaschen mit heifsem Wasser beendigt. Das so gewonnene Kupferoxydul wird in gewohnter Weise weiter behandelt. 50 mg Invertzucker liefern 140,5 bis 144,5, im Mittel 142,7 mg metallisches Kupfer.

J. Knowles und J. A. Wilson[1]) haben die Methoden zur Bestimmung des *Milchzuckers* einem vergleichenden Studium unterzogen. Sie ziehen die optische Methode den übrigen vor und verfahren bei derselben in folgender Weise. Zu 50 ccm *Milch* fügt man 2,5 ccm Bleiessig und 1 ccm Mercurinitratlösung, schüttelt gut durch und bringt auf 57 ccm. Es folgt die Polarisation im 220 mm-Rohre. Dabei wird angenommen, dafs der durch den Bleiessig und das salpetersaure Quecksilber bewirkte Niederschlag der Albuminoïde ein Volum von 2 ccm einnehme. — Bei der Analyse von rohrzuckerhaltiger *condensirter Milch* bestimmt man noch das Reductionsvermögen, aus welchem man den Gehalt an Milchzucker berechnet, um danach die diesem entsprechende Drehung von der beobachteten abzuziehen und aus der Differenz die *Saccharose* zu berechnen.

A. Crampton, H. W. Wiley und H. Tittmann[2]) haben von den Normallösungen und den Methoden zur polarimetrischen Bestimmung des *Zuckers* eine Abhandlung geschrieben.

G. Martina[3]) hat Versuche angestellt über die Entfärbung von *Zuckerlösungen* mit Thierkohle für die Polarisation. Thierkohle vermindert um so mehr die Drehung, je gröfser die verwendete Menge der ersteren ist. Die wiederbelebte Thierkohle hält nur äufserst wenig Zucker zurück. Eine gewisse Menge

---

[1]) Chem. News 63, 191. — [2]) Chem Soc. Ind. J. 10, 677. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 522 (Ausz.).

Kohle absorbirt stets dieselbe Quantität Zucker, welches auch der Procentgehalt der Lösungen an Zucker sei.

Die Abhandlung von E. Boyer[1]) über die Bestimmung der *Asche* im *Zucker* ist anderweitig[2]) im Auszuge erschienen.

Alberti und Hempel[3]) schlagen vor, zur Bestimmung der *anorganischen Bestandtheile (Asche)* in *Rohzuckerproducten*, letztere in Gegenwart von Quarz zu veraschen, wobei eine vollständige Verbrennung eintritt und statt der kohlensauren kieselsaure Salze entstehen. Die Sulfate und Chloride werden bei Einhaltung der angegebenen Vorschriften nicht zersetzt.

A. Stift[4]) hat das Verfahren von v. Grobert[5]) zur Bestimmung der *Asche* im *Rohzucker* einem Studium unterzogen. Die Anwendung der Methode auf Colonial*syrupe*, Dicksäfte, Füllmassen, Rohzucker, *Melassen* und *Osmosewässer* gab gute Resultate. Um die Veraschung in glatter Weise vor sich gehen zu lassen, mufs die Oxalsäure im Ueberschusse zugesetzt werden, und zwar im Allgemeinen in gröfseren Mengen, als v. Grobert vorgeschrieben hatte. Ferner ist eine innige Mischung der Substanz mit der Säure erforderlich.

W. Henatsch[6]) hat Erfahrungen mitgetheilt über die Bestimmung der *Saccharose* in den *Zuckerrüben* nach der *Alkohol-Breipolarisation.*

J. A. Wilson[7]) löst 10 g *Seife*, um darin die etwa zugesetzte *Saccharose* zu bestimmen, in Wasser (150 ccm) bei 80°, fällt mit gesättigter Bittersalzlösung vorsichtig die Fettsäuren aus, filtrirt, wäscht, versetzt mit Salpetersäure, bis die Reaction nur noch schwach alkalisch ist, und engt bis zu 40 ccm ein. Nach dem Erkalten wird mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit etwas Bleiessig versetzt und nach der Verdünnung auf 50 ccm in 0,2 m langer Schicht polarisirt. Wenn man die Zahl der Drehungsgrade durch 2,66 dividirt, so ergiebt sich die Anzahl der Gramme Zucker in 10 g Seife.

---

1) JB. f. 1890, 2522. — 2) Chem. Centr. 1891a, 734. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 486. — 4) Chem. Centr. 1891a, 445. — 5) JB. f. 1889, 2477. — 6) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 20. — 7) Chem. News 64, 28.

A. J. Ferreira da Silva[1]) hat über die Anwendung des *Ammoniumsulfoselenits* als Reagens auf *Alkaloïde* geschrieben. Er untersuchte das Verhalten des Reagens gegen *Atropin*, *Aconitin*, *Berberin*, *Brucin*, *Caffeïn*, *Cinchonidin*, *Cinchonin*, *Cocaïn*, *Curarin*, *Delphin*, *Digitalin*, *Eserin*, *Morphin*, *Narceïn*, *Narcotin*, *Papaverin*, *Pilocarpin*, *Saponin*, *Senegin*, *Solanin* und *Veratrin*.

J. U. Lloyd[2]) hat ein neues Verfahren angegeben zur Werthbestimmung von *Alkaloïdextracten*. Letztere werden mit Eisenchloridlösung und dann mit so viel Natriumdicarbonat versetzt, daſs ein dickes Magma entsteht, welches man mit Chloroform erschöpft, um schlieſslich dessen Verdunstungsrückstand zu wägen. Erforderlichen Falles wird auch der Chloroformauszug mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, um sodann die erhaltene wässerige Lösung mit Ammoniak alkalisch zu machen, mit Chloroform auszuziehen und des letzteren Verdunstungsrückstand zu bestimmen. Bisweilen ist auch die schwefelsaure, wässerige Lösung, vor der Behandlung mit Ammoniak, durch Ausschütteln mit Aether zu reinigen.

W. Haubensak[3]) machte Angaben über die Bestimmung der *Gesammtalkaloïde* in den *Chinarinden*. Nach der Pharmakopoea Germanica III. soll man dem Rindenpulver die Alkaloïde durch ein Gemisch von Aether, Alkohol und Ammoniak entziehen, die Hälfte des Auszuges nach Zusatz von angesäuertem Wasser verdampfen und aus der wässerigen, sauren Lösung die Alkaloïde mit Natronlauge fällen. Hierbei fallen nach Haubensak neben den Alkaloïden jedoch auch Wachs und Harz aus. Auſserdem geht beim vollständigen Auswaschen der Alkaloïde bis zu einem Viertel der letzteren verloren. Ein weiterer Verlust an Alkaloïden erwächst daraus, daſs beim Abdestilliren des Aethers nach Zusatz von säurehaltigem Wasser das sich abscheidende Harz, Wachs u. s. w. viel Alkaloïd zurückhält. Diese letztere Fehlerquelle läſst sich durch directes Ausschütteln des Aetherextractes

[1]) Bull. soc. chim. [3] 6, 86; Compt. rend. 112, 1266. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 21, 1144. — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 1006; Arch. ph. nat. [3] 26, 519 (Ausz.).

mit saurem Wasser umgehen. Zur Bestimmung der Alkaloïde schüttele man 20 g Chinarindenpulver mit 10 ccm 10procentiger Ammoniaklösung und 20 ccm 94procentigem Alkohol tüchtig durch, füge 170 ccm Aether hinzu und lasse unter zeitweiligem Umschütteln zwei bis drei Stunden stehen, gieſse sodann 100 ccm der klaren Flüssigkeit ab, füge 50 ccm Wasser und so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, daſs die wässerige Schicht der Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Letztere Schicht wird zur Verjagung des aufgenommenen Aethers erwärmt, schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der klare Chloroformauszug wird verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

J. E. de Vrij [1]) schüttelt zur Bestimmung des *Chinins* im *Chininum tannicum* 1 g des *gerbsauren Chinins* mit 8 ccm Wasser und 2,5 ccm 30procentiger Natronlauge durch, fügt 15 ccm Aether hinzu und schüttelt abermals. Nach der Trennung der Schichten wird die wässerige nochmals mit Aether ausgezogen und der Verdampfungsrückstand des Aetherextractes nach dem Trocknen gewogen. Der Obige hat auch über die Prüfung des Chinintannats auf *andere Chinabasen* berichtet.

L. Prunier [2]) hat Untersuchungen über gesättigte, wässerige Lösungen von *Chininsulfat* angestellt.

A. Lambert [3]) machte Angaben über die optische Bestimmung des *Morphins*. Das specifische Drehungsvermögen des letzteren wächst, wenn die Concentration seiner Lösungen abnimmt. Bei Procentgehalten an Morphin von 2,5 bis 0,8 ist $[\alpha]_D = -119$ bis -124^0. Das Drehungsvermögen läſst sich durch $[\alpha]_D = (124 - 2p)$ ausdrücken, wobei p die Gramme wasserfreien Morphins in 100 ccm Lösung bedeutet. Aus der Ablenkung α^0, welche eine Lösung im 200 mm-Rohre bewirkt, berechnet sich der Procentgehalt an Morphin nach der Gleichung: $p = 31 - \sqrt{961 - 25\,\alpha}$. Um das Morphin im *Opium* zu bestimmen, zerreibe man 15 g des letzteren sorgfältig mit 6 g gelöschtem Kalk unter allmählichem Zusatze von 150 ccm Wasser, lasse eine halbe Stunde unter zeit-

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 672. — [2]) Monit. scientif. [4] 5, 519. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 233.

weiligem Umrühren stehen, versetze 53 ccm des Filtrates (entsprechend 5 g Opium) mit 1 ccm Essigsäure, 2 ccm Wasser, 1 g Natriumsulfit und etwas Zink. Nach Auflösung des letzteren wird filtrirt und die Flüssigkeit im Polarimeter geprüft. Darauf werden 60 ccm der ursprünglichen alkalischen Flüssigkeit mit 3,5 g Salmiakpulver lebhaft geschüttelt, nunmehr 41 ccm des Filtrates mit 1 ccm Essigsäure, 0,75 g schwefligsaurem Natrium und wenig Zink versetzt und nach dem Auflösen des letzteren die polarimetrische Beobachtung vorgenommen. Die Differenz zwischen der oben und jetzt beobachteten, in Winkelgraden ausgedrückten Drehung giebt den Procentgehalt des Opiums an Morphin an.

E. Schell[1]) hat beobachtet, dafs ein Gemisch von *salzsaurem Cocaïn* mit wenig Quecksilberchlorür beim Anhauchen oder Befeuchten sofort schwarz wird. *Salzsaures Atropin* schwärzt das Quecksilberchlorür in der Hitze oder bei Gegenwart von Alkohol und Wasser, nicht aber beim blofsen Anhauchen des Gemisches oder beim Betupfen desselben mit kaltem Wasser.

F. A. Flückiger[2]) bestätigt Schell's vorstehende Angaben über das Verhalten des *salzsauren Cocaïns* gegen Quecksilberchlorür und fügt hinzu, dafs die Schwärzung auch beim Befeuchten des Gemisches mit Alkohol eintrete. Auch freies Cocaïn giebt die Reaction beim Kochen mit dem Quecksilbersalze und Wasser. — Die Vitali'sche[3]) Reaction auf Cocaïn scheint ausschliefslich auf das Verhalten der beim Erhitzen des Alkaloïds mit Schwefelsäure abgespaltenen Benzoësäure zurückzuführen zu sein. Auf der Bildung der letzteren beruht auch die Reaction von Schärges und Lerch[4]). Wenn man eine Spur Cocaïn mit concentrirter Schwefelsäure in einer Glasröhre erhitzt, so setzen sich auf den Wandungen der letzteren Krystallflitterchen von Benzoësäure ab.

D. Vitali[5]) gab Reactionen des *Cocaïns* und *Ecgonins* an. — Wenn eine Spur Cocaïn in 0,5 bis 1 ccm Schwefelsäure gelöst und dann mit etwas Kalium- oder Natriumjodat oder mit freier

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 471. — [2]) Daselbst. — [3]) Diese Seite unten. — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 814; in den JB. nicht übergegangen. — [5]) Chem. Centr. 1891 a, 667.

Jodsäure gelinde erwärmt wird, so erscheinen in der Flüssigkeit hellgrüne Streifen, welche bei weiterem Erhitzen grasgrün und schliefslich tiefblau werden. Bei stärkerem Erhitzen wird die Flüssigkeit violett und entwickelt violette Dämpfe. Die Reaction ist sehr empfindlich. Andere Alkaloïde geben bei gleicher Behandlung ebenfalls charakteristische Farbenreactionen, welche aber meistens durch die Art der Färbung oder die Art, wie diese auftritt, sich von derjenigen des Cocaïns unterscheiden. Von den Producten, welche beim Erhitzen des Cocaïns mit Säuren entstehen: Ecgonin, Methylalkohol und Benzoësäure, giebt nur die letztere die obige Cocaïnreaction. Dieselbe liefert somit ein neues Mittel zur Erkennung der *Benzoësäure.* — Derselbe hat Reactionen zur Unterscheidung von *Cocaïn* und *Ecgonin* aufgesucht; wenn man von ersterem etwas in etwa 2 ccm concentrirter Schwefelsäure auflöst und dann einen Tropfen einer schwefelsauren Auflösung (1 : 200) von Kaliumpermanganat hinzufügt, so entsteht eine violette Färbung, welche beim Umrühren verschwindet, bei weiterem Zusatze des Reagens wieder auftritt, bei längerem Umrühren wieder verschwindet u. s. w. Ecgonin giebt bei Zusatz des ersten Tropfens des Reagens eine gelbe, bei weiterem Zusatze eine violette Färbung, welche beständiger ist als beim Cocaïn. Auch gegen Metallsalze zeigen die beiden Alkaloïde ein verschiedenes Verhalten. Besonders deutlich zeigt sich aber der Unterschied zwischen den beiden Alkaloïden in ihrem Verhalten gegen Jod-Jodkaliumlösung, welches mit Ecgonin einen krystallisirenden, gelblichrothen Niederschlag, mit Cocaïn runde, schwarze Kügelchen giebt. Aus Gemischen von Ecgonin mit Pferdefleisch liefs sich das Alkaloïd ausziehen und dann charakterisiren. Viel weniger leicht gelang dies in Gemischen mit Harn. Eingenommenes *Cocaïn* geht nur zum geringsten Theile in den Urin über. Die Hauptmenge wird im Organismus zerstört, ohne dafs Ecgonin in dem Harn auftritt.

L. W. Andrews[1]) hat in einem Vergiftungsfalle nachgewiesen, dafs eine von dem Vergifteten genossene Suppe und

[1]) Am. Chem. J. 13, 123.

sein Mageninhalt *Coniin* enthielten. Es war somit ausgeschlossen, dafs das im Magen vorgefundene Alkaloïd ein coniinähnliches Ptomaïn gewesen wäre.

H. Molisch [1]) legt zum mikrochemischen Nachweise des *Caffeïns* in der *Kaffeebohne* mehrere Schnitte der letzteren auf dem Objectträger in einen Tropfen Salzsäure, fügt nach einer Minute 3 procentige Goldchloridlösung hinzu, läfst theilweise verdampfen und beobachtet unter dem Mikroskope. Es zeigen sich bei schwacher Vergröfserung gelbliche, oft büschelförmig gruppirte Nadeln von Caffeïngoldchlorid. Man kann auch die Schnitte auf dem Objectträger in einem Tropfen Wasser bis zum Aufwallen erhitzen, das Wasser verdunsten und das gelatinöse Extract mit Benzol ausziehen, welches beim Verdunsten am Rande des Tropfens Krystalle absetzt.

B. H. Paul [2]) hat bei der *Caffeïn*bestimmung im *Thee* Chloroform statt des Alkohols als Extractionsmittel verwendet, wobei Er fand, dafs alsdann die Resultate viel zu niedrig ausfielen. Man soll nach Ihm dem Gemische von Thee mit Calciumoxyd, oder besser mit Magnesia, das Caffeïn durch siedenden Alkohol entziehen.

M. H. Manseau [3]) mischt zur Bestimmung des *Santonins* im *Wurmsamen* letzteren im fein gepulverten Zustande mit Calciumhydrat, zieht mit Alkohol aus, neutralisirt dessen Verdampfungsrückstand mit Salzsäure, löst in Alkohol und erhitzt eine Stunde lang mit überschüssigem, essigsaurem Blei auf 60 bis 70°. Der entstandene Niederschlag wird mit warmem Alkohol nachgewaschen, das Filtrat mit Soda behandelt, das nunmehrige Filtrat verdampft, der Rückstand mit Salzsäure neutralisirt und nach 24 Stunden das rohe Santonat auf einem gewogenen Filter gesammelt. — Behufs der Bestimmung des Santonins in *Pillen* erschöpfe man diese mit Chloroform und wäge des letzteren Verdampfungsrückstand. — Um bei *Santoninvergiftungen* das Santonin im *Harne* aufzufinden, verdampfe man diesen zur Syrupdicke, ziehe mit Chloro-

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 229. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 21, 882. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 733.

form aus, verdampfe das Filtrat bei gelinder Wärme, füge zum Rückstande vier bis fünf Tropfen Natronlauge und etwas 90procentigen Alkohol. Beim nunmehrigen Verdampfen tritt eine ziegel- bis blutrothe Färbung auf, wenn Santonin zugegen ist.

J. A. Mac William [1]) erkannte in der *Sulfosalicylsäure* ein Reagens auf *Albumin* und andere *Proteïnstoffe*. Die Säure giebt noch mit einer im Verhältnisse von 1:100000 verdünnten Albuminlösung einen Niederschlag, welcher frei ist von harnsauren Salzen, Phosphaten, Alkaloïden u. s. w. Ergiebt eine stark angesäuerte Flüssigkeit nach starkem Schütteln mit etwas Sulfosalicylsäure innerhalb von zwei bis drei Sekunden eine Trübung oder einen Niederschlag, so ist Albumin zugegen. Wenn sich der Niederschlag in der Wärme auflöst und beim Erkalten wieder hervortritt, so liegt Pepton vor.

L. Devoto [2]) hat weiter [3]) vom Nachweise des Peptons und über die Bestimmung des *Eiweifses* geschrieben, für die Er ein neues Verfahren angiebt.

R. Neumeister [4]) fand, dafs die *Eiweifskörper*, *Albumosen* und *Peptone* bei der Biuretreaction eine verschiedene Färbung geben. *Serumalbumin*, Albumosen und Peptone liefern beim Erwärmen noch in der Verdünnung 1:10000 sofort eine deutliche Reaction. Man versetze 20 ccm einer derart verdünnten Lösung mit einem Tropfen einer 2procentigen Kupfersulfatlösung und beobachte. Um die Biuretreaction bei Auflösungen von Pepton in concentrirter Ammoniumsulfatlösung anzustellen, versetzt man die Flüssigkeiten mit 1 Vol. 70procentiger Natronlauge und untersucht das Filtrat. Bei der Fällung durch Kochsalz und Essigsäure liegt die Grenze für primäre Albumosen aus Fibrin bei 1:1000, für secundäre bei 1:100. Damit die Reaction für alle Albumosen Gültigkeit habe, mufs die Lösung der letzteren durch Kochsalz gesättigt und mit einer von diesem Salze gesättigten Essigsäure tropfenweise versetzt werden. Die Fällung der Albu-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 49, 368; Chem. Centr. 1891 b, 590. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 465; Ann. chim. farm. [4] 14, 169 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1890, 2530. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 596.

mosen mittelst Essigsäure und Ferrocyankalium wird durch die Gegenwart gröfserer Mengen von Pepton beeinträchtigt. Primäre Albumosen aus Fibrin werden durch Salpetersäure in Gegenwart von Salz erst bei der Concentration 3:100 gefällt. Die meisten Deuteroalbumosen werden erst aus den mit Kochsalz gesättigten Flüssigkeiten durch die Säure gefällt. Durch Phosphorwolframsäure werden nur Proto- und Heteroalbumose vollständig niedergeschlagen. Von der Deuteroalbumose entziehen sich geringe Mengen der Ausfällung. Peptone werden nur in sehr unvollkommener Weise abgeschieden. Mit Gerbsäure liefern Albumosen und Peptone noch in der Verdünnung 1:100000 nach 24 Stunden einen deutlichen Niederschlag. Kupfersulfat trübt neutrale Peptonlösungen nicht, zum Unterschiede vom Verhalten der Deuteroalbumosen. Amphopepton wird durch Quecksilberchlorid in neutraler Flüssigkeit vollständig, Antipepton bis auf Spuren niedergeschlagen. Eine Trennung der Albumosen und Peptone mit Hülfe von schwefelsaurem Ammonium läfst sich nur bei den durch Pankreasverdauung oder durch überhitzten Dampf aus Eiweifskörpern erhaltenen Producten erreichen, nicht aber bei denjenigen der Pepsinverdauung. Aus Producten der Pankreasverdauung fällt jenes Sulfat auch einen Theil des Leucins und Tyrosins.

G. König[1]) hat von der Untersuchung der *Nahrungsmittel* eine Abhandlung verfafst.

H. W. Wiley[2]) hat über die Verhandlungen des achten Jahrescongresses der Vereinigung amtlicher amerikanischer Agriculturchemiker berichtet, welcher am 13. bis 15. August 1891 zu Washington abgehalten worden war. Es sind hier analytische Methoden zur Untersuchung von Handels*düngern*, *Nahrungs-* und *Futtermitteln*, *milchwirthschaftlichen Producten (Milch, Butter)*, gegohrenen *Flüssigkeiten (Wein)*, *Zucker*, *Aschen* und *Bodenarten* zur Erörterung gekommen und festgestellt worden. — Dem

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 30, 305, 321, 337, 353, 369, 385. — [2]) U. S. Department of Agriculture Division of Chemistry, Bulletin Nr. 31. Washington (vom Verfasser übersandt).

Berichte liegen ferner folgende Originalarbeiten vor: H. Snyder, *Fettbestimmung* in *Futtermitteln* durch directe Wägung und aus dem Gewichtsverluste; Derselbe, Eine Fehlerquelle in der gegenwärtigen officiellen Methode zur Bestimmung des *Eiweifsstickstoffs* und der Einflufs von Metallen, welche durch Schwefelkalium fällbar sind, bei der Bestimmung des *Stickstoffs* nach Kjeldahl's [1]) Methode; P. Schweitzer und C. P. Fox, *Fleischanalyse*, Prüfung der *Apparate* und Methoden; G. E. Patrick, Ein neuer *Destillirkolben* für Kjeldahl's Methode; R. de Roode, Die Bestimmung der *Phosphorsäure* und des *Stickstoffs* in *Handelsdüngern* in einer einheitlichen Substanzprobe; F. W. Morse, Ueber *unlösliche Phosphorsäure*; Wilkinson, Vorschlag einer Methode zur Analyse einheimischer, Eisen und Aluminium enthaltender *Phosphate*; Derselbe, Vorschläge zur Abänderung der amtlichen Methode zur Bestimmung der in Wasser und Säuren löslichen *Phosphorsäure*, sowie zur Annahme einer Methode der Analyse einheimischer, eisen- und aluminiumhaltiger *Phosphate*; F. S. Shiver, Die Bestimmung der gesammten *Phosphorsäure* in *Düngern*, welche organische Stoffe enthalten; H. B. Batte, Die Wirkung einer feineren Mahlung bei der Herstellung von *Düngermustern*; Derselbe, Ueber den *Feuchtigkeitsverlust* von *Düngermustern* in mit Kork verschlossenen Gefäfsen; Winton, Ueber die Anwendung von Chlornatrium bei der Lindo-Gladding'schen [2]) Methode zur *Kaliumbestimmung*; Terne, Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des *Kaliums*.

Nach G. Loges und C. Claessen [3]) darf man für die Bestimmung der gesammten *freien Fettsäuren* in *Futtermitteln* nicht den getrockneten Aetherauszug der zuvor getrockneten Substanz verwenden. Bei der langwierigen Extraction mit Aether können aus letzterem durch Oxydation Säuren entstehen. Ferner ist es möglich, dafs etwa gegenwärtige, bei 100° flüchtige Fettsäuren der Bestimmung entgehen. Man soll die Futtermittel ohne Weiteres mit Aether (10 g zu 100 ccm) in der Wärme ausziehen und den nicht getrockneten Extract nach Zusatz von 25 ccm Alkohol titriren,

---

[1]) JB. f. 1883, 1585 f. — [2]) JB. f. 1881, 1179; f. 1886, 1928. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 38, 314.

oder aber unter häufigem Schütteln drei Stunden lang in der Kälte mit Aether (10 g zu 100 ccm) behandeln und einen gemessenen Theil des Filtrates nach Zusatz von 25 ccm Alkohol titriren. Um die Menge der fixen Fettsäuren zu finden, extrahire man aufserdem das drei Stunden lang getrocknete Futtermittel mit Aether, trockne den Aetherextrat und titrire nun. Die Menge der flüchtigen Fettsäuren ergiebt sich dann durch einfache Berechnung.

S. J. Hinsdale [1]) machte weitere Mittheilungen über Seine [2]) Methode zur colorimetrischen Bestimmung von *Gallusgerbsäure*, *Gallussäure* und *Tannin* in *Rinden* u. s. w.

G. Morpurgo [3]) zieht *Gerbmaterialien* behufs Bestimmung des *Tannins* mit siedendem Wasser vollständig aus, bringt die vereinigten Flüssigkeiten nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volum, filtrirt und bestimmt bei 15° deren specifisches Gewicht. Darauf wird die Flüssigkeit mit trocknem, kohlensaurem Blei gekocht, bis Eisenchlorid keine Schwärzung mehr erzeugt. Nach dem Erkalten verdünnt man zum ursprünglichen Volum, filtrirt und bestimmt abermals das specifische Gewicht. Aus dem Unterschiede der beiden Dichten läfst sich mit Hülfe einer Tabelle der Procentgehalt an Tannin ableiten.

E. Kokosinski's [4]) Methode zur Bestimmung des *Gerbstoffes* im *Hopfen* beruht auf der Eigenschaft des ersteren, in Anwesenheit kohlensaurer Alkalien Jod aufzunehmen. Auf die Einzelheiten des Verfahrens sei verwiesen.

W. Maxwell [5]) hat die Methode zur Bestimmung der *Fettkörper* in *vegetabilischen Substanzen* durch Extraction mit Aether studirt, um festzustellen, welche Einwirkungsdauer die besten Resultate giebt, sowie ob Aether im Stande sei, auch die substituirten Glyceride *(Lecithine)* vollständig auszuziehen. Er hat eine Extractionsdauer von 15 Stunden festgestellt. In den Aetherextract gehen neben Fett auch Cholesterin, manchmal feste Kohlenwasserstoffe über. Aus dem Gehalte des Extractes

---

[1]) Chem. News 64, 51. — [2]) JB. f. 1890, 2534. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 523 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 377. — [5]) Am. Chem. J. 13, 13; Chem. News 63, 19.

an Phosphor kann die Menge der Lecithine abgeleitet werden. Der Aetherauszug von Baumwollsamen enthielt nach dem Verdampfen 1,16 Proc. Lecithine. Der Aether hatte bei 15stündiger Einwirkung nicht alles Lecithin ausgezogen; die Hauptmenge des letzteren verbleibt im Rückstande, welchem man sie durch absoluten Alkohol entziehen kann, um dann letzteren zu verdampfen und den Rückstand wieder mit Aether zu behandeln, welcher keine organischen Phosphate aufnimmt.

K. Sittig[1]) hat die qualitativen Methoden zur Prüfung der *fetten Oele* zusammengestellt.

R. T. Thomson und H. Ballantyne[2]) arbeiteten über die Revision der bei der Analyse von *Fetten* und *Oelen* verwendeten *Constanten*.

M. Hönig und G. Spitz[3]) lieferten Beiträge zur Untersuchung von Gemengen aus *unverseifbaren* und *verseifbaren Fetten*. Sie haben das zu diesem Zwecke dienende Verfahren von Morawsky und Dembsky[4]) modificirt und einen dabei zu benutzenden *Apparat* beschrieben. Ferner sprachen Sie von der Bestimmung von Wasser und Schlamm in *fetten Oelen*, welche Verunreinigungen durch Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium verdeckt worden sein konnten.

R. Brullé[5]) hat über die Untersuchung *fetter Oele* und der *Butter* berichtet. Man erhitzt etwa 12 ccm des filtrirten Oeles mit 5 ccm einer 0,25procentigen Auflösung von Silbernitrat in 95procentigem Alkohol zum Sieden. Bestes *Olivenöl* giebt derart eine schwach grüne, schlechteres eine schwärzliche oder blaſsrothe, zuletzt aber eine intensiv grüne, *Baumwollsamenöl* eine schwarze, *Erdnuſsöl* eine braunrothe, schlieſslich grüne, *Sesamöl* eine dunkelrothbraune, *Rüb-* und *Mohnöl* eine gelblichgrüne, trübe Flüssigkeit. — Reine Butter liefert keine, *Margarin* dagegen eine ziegelrothe Farbe. Mit Hülfe dieses Verhaltens läſst sich noch ein Gehalt von 5 Proc. Margarin in der *Butter* auffinden.

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 894. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 233. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 565. — [4]) JB. f. 1885, 2181. — [5]) Compt. rend. 112, 105.

D. Vitali[1]) hat charakteristische Eigenschaften einiger *fetten Oele* angegeben, auf welche hiermit verwiesen sei. Es kamen in Betracht: Oliven-, Baumwollsamen-, Sesam-, Erdnufs-, Mandelöl. Die angegebenen Reactionen erlauben auch, im *Olivenöl* Beimischungen dieser anderen Oele nachzuweisen und letztere von einander zu unterscheiden.

P. Soltsien[2]) berichtete über die Prüfung verschiedener *Oele*. — Wenn dunkles, russisches *Mineralöl* mit Schwefelsäure und dann mit Petroleumäther behandelt wird, so geht in letzteren das gereinigte Oel mit starker Fluorescenz über. Bei Anwendung von Salpetersäure statt der Schwefelsäure resultirt eine dunklere Lösung. Aether nimmt in beiden Fällen auch die braunen, harzigen Ausscheidungen auf. — *Vaselinöl* verhält sich zu Schwefelsäure und Petroleumäther ähnlich wie das russische Mineralöl. — *Harzöl* wird durch Schwefelsäure gebräunt; der Petroleumätherauszug fluorescirt stärker als im obigen Falle. Rauchende Salpetersäure läfst sich nicht anwenden, da sie zu heftig einwirkt. Liegen Mischungen der genannten Körper mit verseifbaren Oelen vor, so wird nach der Behandlung mit Schwefelsäure mit Petroleumäther extrahirt und dessen Verdunstungsrückstand weiter geprüft. Für *Leinöl* sind physikalische Eigenschaften zur Prüfung geeignet. Ein dünner Aufstrich auf Glas mufs nach sieben Tagen bei Zimmertemperatur getrocknet sein. Gutes Leinöl soll bei — 12° klar bleiben, bei — 16° noch nicht zu erstarren anfangen. Sehr gutes Oel bleibt auch bei — 18° noch klar und dünnflüssig. Aufserdem sind die abgeschiedenen Fettsäuren zu untersuchen und das Oel auf einen Schwefelgehalt zu prüfen, da reines Leinöl schwefelfrei sein mufs.

J. A. Wanklyn und W. Johnstone[3]) haben eine neue Methode zur Bestimmung des *Glycerins* in *Fetten* angedeutet, bei welcher die Reaction $C_3H_8O_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 4\,J + C_3H_7J$ in Betracht kommt und das gebildete Jodpropyl bestimmt wird. Nähere Angaben fehlen indefs.

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 258; Staz. sperim. agrar. ital. 20, 95 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1891b, 889. — [3]) Chem. News 63, 251.

O. Schweifsinger[1]) empfiehlt für den Nachweis von *Thranen* in *Pflanzenölen* die Bestimmung der Verseifungszahl, der Jodzahl, sowie die Lipochromreaction (mittelst Chloroform und Schwefelsäure) und die Isolirung des Cholesterins.

A. Grittner[2]) besprach den Nachweis von *Harzöl* in *fetten (vegetabilischen* und *thierischen) Oelen*, sowie in *Mineralölen.*

Holde[3]) hat festgestellt, unter welchen Bedingungen die v. Hübl'sche[4]) Jodadditionsmethode bei der Untersuchung *fetter Oele* constante, resp. innerhalb nur enger Grenzen schwankende Werthe liefert. — Weiter gab Derselbe eine Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Oele, wobei berücksichtigt wurden: die Verseifungs- und Jodzahl, die Temperaturerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure (Mauméné), der Flüssigkeitsgrad bei 20°, das specifische Gewicht bei 15,6°, der Brechungscoëfficient bei etwa 18° und das Verhalten in der Kälte.

W. Fahrion[5]) hat die vorstehend erwähnten Ausführungen Holde's über die Jodadditionsmethode für die Untersuchung *fetter Oele* vervollständigt.

Schlagdenhauffen und Braun[6]) haben bei Versuchen über die Bromaufnahme der in *fetten Oelen* vorkommenden ungesättigten Säuren andere Resultate erhalten als Levallois[7]), wofür Sie die Gründe anzugeben suchen. Sie empfehlen, etwa 2,5 g Oel in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu einem bestimmten Volum (z. B. 50 ccm) aufzulösen und einem Theil dieser Flüssigkeit (10 ccm) nach und nach eine Auflösung von Brom in jenen Lösungsmitteln bis zur bleibenden Färbung hinzuzufügen. Es folgt der Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister, sowie die Titrirung mit unterschwefligsaurem Natrium.

S. Salvatori[8]) hat untersucht, ob die Bestimmung des Brechungsindex von Nutzen sei, um Verfälschungen der *fetten Oele* nachzuweisen. Die von Ihm bei italienischen Sorten von

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 229. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 265. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 591. — [4]) JB. f. 1884, 1823. — [5]) Chemikerzeit. 1891, 1791. — [6]) Chem. Centr. 1891 a, 476; Monit. scientif. [4] 5, 591. — [7]) JB. f. 1887, 2310. — [8]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 540 (Ausz.).

Olivenöl gefundenen Indices stimmen mit den von Anderen für Oele anderer Herkunft erhaltenen ziemlich gut überein. Als Mittel fand Er den Index 1,4702. Da der Brechungsindex des Olivenöls um etwa 20° des Oleorefractometers von Amagat und Jean[1]) und der wahre Index um etwa 0,0050 von denjenigen Werthen abweicht, welche die gewöhnlich zur Verfälschung verwendeten anderweitigen Oele zeigen, so kann die Bestimmung des Refractionsvermögens bei der Feststellung der Reinheit des Olivenöles von Nutzen sein. — Bei der Untersuchung von reiner *Butter* und *Margarin* hat Derselbe grofse Schwankungen im Brechungsvermögen beobachtet, so dafs man bei stark brechenden Butterproben nicht aussagen kann, ob eine Verfälschung mit Margarin, selbst in starkem Verhältnisse, stattgefunden habe. Er beobachtete bei reinen Buttersorten Schwankungen von —26 bis —33° des Oleorefractometers, bei Margarin von —11 bis —14°. Das grofse *Refractometer* von Abbe ist dem *Oleorefractometer* von Amagat und Jean bei Weitem vorzuziehen.

C. Wellemann[2]) hat Erfahrungen über die Ergebnisse der Elaïdinreaction bei der Untersuchung *fetter Oele* mitgetheilt. Nach Ihm hat die Temperatur insofern einen ziemlich beträchtlichen Einflufs, als in der Wärme das Erstarren dabei merklich langsamer als in der Kälte erfolgt. Je besser man mischt, um so schneller erfolgt das Erstarren. Dies wurde für *Erdnufs-* und *Olivenöl* nachgewiesen.

Lalande und Tambon[3]) berichteten über eine neue Reaction zum Nachweise von *Sesamöl* im *Olivenöl*. Gewisse reine Olivenöle, namentlich aus Italien, Tunis und Algier, verhalten sich gegen Salzsäure und Zucker wie Sesamöl. Dieselben schlagen daher vor, 15 ccm des zu untersuchenden Olivenöls mit dem gleichen Volum farbloser Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,40 zu schütteln. Schon der Eintritt einer Gelbfärbung beweist die Gegenwart von Sesamöl. Oliven-, *Erdnufs-*, *Crotonöl* färben die Säure nicht. Wenn man die Säureschicht klar abzieht und mit destillirtem Wasser versetzt, so ergiebt sich bei Vorliegen von

---

[1]) JB. f. 1889, 2498, 2540, 2597; f. 1890, 2560. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 39, 447. — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 733.

reinem Olivenöl nur eine sehr schwache Trübung, während reines Sesamöl einen flockigen Niederschlag liefert. Erdnufs- und Crotonöl ergeben keine Trübung.

Auch J. F. Toches [1]) hat den Nachweis von *Sesam-* im *Olivenöl* besprochen. Bei dem von Ihm vorgeschlagenen Verfahren schüttelt man das zu prüfende Oel mit dem gleichen Volume einer Lösung von 1 g *Pyrogallussäure* in 14 g Salzsäure und läfst fünf Minuten lang stehen, worauf die untere Schicht fünf Minuten lang gekocht wird. Ist Sesamöl zugegen, so tritt eine Purpurfärbung auf.

Chambovet und Roche [2]) behandelten die Reactionen des *Erdnufsöls*. Die Reaction, welche Sesamöl mit Zucker und Salzsäure liefert, haben Dieselben auch bei sehr vielen reinen Erdnufsölen beobachtet. Die freien Fettsäuren aus manchen Proben lieferten eine rosarothe bis lachsfarbige Reaction, bei anderen dagegen aber keinerlei Färbung. Die Fettsäuren aus Gemischen von *Oliven-* und Erdnufsöl gaben eine Rosafärbung, deren Intensität von der Menge des letzteren Oeles abhing. — *Sesamöl* liefert nach Behrens mit einem Gemische gleicher Theile Salpeter- und Schwefelsäure eine grasgrüne Färbung. Erdnufs- und Olivenöle können jedoch ebenfalls diese Reaction geben.

W. Fahrion [3]) empfiehlt zur Feststellung des Oxydationsgrades des *Leinölfirnifs* die Bestimmung der *Oxyfettsäuren* nach einer von Ihm beschriebenen Methode.

R. Williams [4]) hat über die Bestimmung der *Fettkörper* im *Oleïn (Türkischrothöl)* geschrieben, sowie gegen J. A. Wilson [5]) polemisirt.

A. Körner [6]) verfährt folgendermafsen zur Absonderung des unverseifbaren Antheiles des *Oleïns*. 3 bis 4 g des letzteren werden mit einem geringen Ueberschusse $^1/_{10}$- bis $^1/_2$-normaler alkoholischer Kalilauge verseift, mit ausgeglühtem Sand zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 150 ccm heifsem Aether, unter eventuellem Zusatze von etwas Alkohol, ausgezogen.

---

1) Pharm. J. Trans. [3] 21, 638. — 2) Chem. Centr. 1891 a, 733. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 540. — 4) Chem. News 64, 15, 84 (Corresp.). — 5) Chem. Soc. Ind. J. 10, 26; Chem. News 64, 49 (Corresp.). — 6) Chem. Centr. 1891 a, 218.

Sodann fügt man eine ätherische Lösung von Quecksilberchlorid (2,42 Thle. Chlorquecksilber auf 1 Thl. angewendeten Aetzkalis), erforderlichen Falles unter Zusatz von Alkohol, hinzu. Nach dem Absitzen des fettsauren Quecksilbers filtrirt man, wäscht drei- bis viermal mit Aether nach, verdampft zur Trockne, zieht mit kaltem Petroleumäther aus, verdampft diese Lösung und wägt den Rückstand.

L. Crismer[1]) hat das Verhalten *ätherischer Oele* (Terpentinöl, Pinen-, Citronen-, Thymianöl) gegen Manganoxydulsalze studirt.

Derselbe[2]) behandelte den Nachweis von *Terpentinöl*, *Fettkörpern* und *Harzen* in *ätherischen Oelen.*

E. Hirschsohn[3]) hat Beiträge zur Prüfung *ätherischer Oele* geliefert. Er besprach den Nachweis eines *Terpentinölzusatzes* zu letzteren, sowie ferner auch die Werthschätzung einer Anzahl ätherischer Oele, speciell der *Coniferenöle.*

G. Panajotow[4]) sprach über den Nachweis der türkischen *Geraniumessenz* im *Rosenöl.* Erstere liefert mit fuchsinschwefliger Säure nach zwei Stunden eine blaue, das letztere aber eine rothe Färbung, welche die Blaufärbung nicht verdeckt. Geraniumessenz giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine braunrothe Flüssigkeit. Letztere wird auf Zusatz von Alkohol roth, während sich gelbe Flocken abscheiden. Auch Rosenöl liefert mit concentrirter Schwefelsäure eine braunrothe Flüssigkeit. Diese giebt aber mit Alkohol eine fast farblose, klare Lösung.

H. Andres[5]) hat die Frage über die Bestimmung der Qualität des im Handel befindlichen *Pfefferminzöles* erörtert. Die physikalischen Eigenschaften unterliegen grofsen Schwankungen, so dafs sie zur Aufstellung von Anhaltspunkten für die Qualität der Handelswaare unbrauchbar sind. Besser eignet sich zum genannten Zwecke die Hübl'sche Jodzahl, welche Andres für Pfefferminzöl englischen, amerikanischen, deutschen und russischen Ursprunges festgestellt hat. Die Jodzahl ist um so niedriger, je mehr Menthol vorhanden ist, welches die wirksame Substanz des

[1]) Bull. soc. chim. [3] 6, 25. — [2]) Daselbst, S. 29. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 30, 481, 497, 513, 529, 545, 561, 577, 593, 609, 625, 641. — [4]) Ber. 1891, 2700. — [5]) Russ. Zeitschr. Pharm. 30, 417.

Pfefferminzöles vorstellt. — Die Redaction der Pharmaceutischen Zeitschrift für Rufsland erinnert hierzu, dafs die an Menthol reichsten Oele den geringsten Handelswerth besitzen. — Nach Andres läfst sich eine Verfälschung des Pfefferminzöles mit Terpentinöl durch eine erheblich erhöhte Jodzahl erkennen.

H. Thoms[1]) hat über die Prüfung des *Nelkenöles* berichtet. Letzteres hat das spec. Gewicht 1,060 bis 1,065 und besteht vorwiegend aus *Eugenol*, $C_{10}H_{12}O_2$, neben wechselnden Mengen eines sehr schwach linksdrehenden, bei 254° siedenden *Sesquiterpens*, $C_{15}H_{24}$; letzteres hat die Dichte 0,910 und wird *leichtes* oder *indifferentes* Nelkenöl genannt. Derselbe[2]) fällt das Eugenol als Benzoyleugenol aus, welches gewogen wird. Man übergiefst hierfür 5 g Nelkenöl mit 20 g 15 procentiger Natronlauge und fügt 6 g Benzoylchlorid hinzu. Nach kräftigem Schütteln bis zur gleichmäfsigen Vertheilung der Masse läfst man erkalten, setzt 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis die ausgeschiedenen Krystalle geschmolzen sind, läfst wiederum erkalten, filtrirt, schmilzt den Rückstand abermals mit 50 ccm Wasser, filtrirt nach dem Erkalten und wiederholt diese Operationen nochmals. Das noch feuchte Benzoyleugenol wird mit 25 ccm 90 procentigem Alkohol so lange erwärmt, bis es beim Erkalten sich in kleinen Krystallen abscheidet. Nach dem Abkühlen auf 17,5° sammelt man letztere auf einem gewogenen Filter von 9 cm Durchmesser, wäscht mit Alkohol nach, bis das Filtrat im Ganzen 25 ccm beträgt, trocknet bei 101° bis zur Gewichtsconstanz und bringt 0,55 g als Correctur in Anrechnung. Reine Nelkenöle enthielten 76,8 bis 90,64 Proc. Eugenol.

H. J. Phillips[3]) unterwirft *Farben* und *Firnisse* (150 g) zur Bestimmung des darin enthaltenen *Terpentinöles* der Destillation in einem schwachen Leuchtgasstrome, zu welchem Zwecke Er einen *Apparat* zusammengestellt hat, welcher erlaubt, die Temperatur der Masse zu beobachten und das Terpentinöl aufzufangen. Letzteres wird gewogen. Die Destillation sollte bei

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 894. — [2]) Vgl. Derselbe, daselbst, S. 197. — [3]) Chem. News 63, 275.

etwa 220° vorgenommen werden. Der verbliebene Rückstand läfst sich weiter untersuchen.

G. Rota [1]) lieferte Beiträge zur Untersuchung der *Theerfarbstoffe*. Er löst die letzteren in Wasser oder Alkohol, fügt etwas concentrirte Salzsäure und dann wenig Zinnchlorür hinzu, erhitzt das Reagensglas bis zum Sieden des Inhaltes und setzt tropfenweise 10 procentige Natronlauge hinzu, bis der Anfangs entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat. Entweder werden die Farbstoffe vollständig oder nur theilweise oder überhaupt nicht reducirt. Zur ersten Gruppe gehören die Azofarbstoffe (Chrysoïdin, Roccelin u. s. w.), Methylenblau, Indigocarmin u. s. w., zur zweiten die Nitroderivate, die Amidoderivate des Di- und Triphenylmethans, die Safranine u. s. w., zur dritten endlich die Auramine, Aurin, Alizarin und seine Derivate. — Derselbe untersucht ferner noch das Verhalten der reducirten Flüssigkeiten gegen Oxydationsmittel, wobei nicht immer die ursprünglichen Farbstoffe wieder hergestellt werden. Er bedient sich des Verfahrens auch, um in Gemischen die einzelnen Farbstoffe zu erkennen.

v. Cochenhausen [2]) empfiehlt zur Werthbestimmung des *Campecheholzextractes* ein Verfahren, bei welchem vergleichende Probefärbungen auf Wolle ausgeführt werden. Dabei kommen verschieden starke Auflösungen von Hämatoxylin und Hämateïn zur Anwendung. Als Beizmittel dienen neben Weinstein Kaliumdichromat, Chromfluorid resp. Alaun.

G. Martina [3]) hat Methoden zur Bestimmung der *Stärke* in Getreidekörnern u. s. w. einem kritischen Studium unterworfen, und zwar namentlich das Verfahren von Sachsse [4]). Letztere Methode liefert häufig nicht übereinstimmende Resultate; es wurde gefunden, dafs bei derselben schon ein einstündiges Erhitzen unter Anwendung von 20 ccm Salzsäure vom spec. Gewichte 1,125 und 50 ccm Wasser genügt, um 1 g reine Stärke vollständig zu verzuckern.

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 530 (Ausz.). — [2]) Monit. scientif. [4] 5, 943. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 523 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1877, 898.

C. J. Lintner und G. Düll[1]) haben den Einflufs der sogenannten stickstofffreien Extractivstoffe auf die Bestimmung der *Stärke* in *Cerealien* erörtert.

Es hat eine internationale Vereinbarung für die Untersuchung und Werthbestimmung des *Malzes* stattgefunden[2]).

Heron[3]) und C. J. Lintner[4]) arbeiteten über die Analyse des *Malzes* mit Hülfe des Polarimeters.

J. B. Smith[5]) hat von der Bestimmung des Werthes von *Brot*, *Mehl*, *Eiweifs* eine Abhandlung gebracht.

E. Donath und G. Hattensaur[6]) stellten Versuche an über die Bestimmung der *Asche* in *Producten* der *Zuckerindustrie*. Sie erhielten befriedigende Resultate bei der Verbrennung der verkohlten Masse zunächst in einem Gemische gleicher Theile von Sauerstoff und Luft, sodann in reinem Sauerstoff. — Auch über die Veraschung jener Producte mit Schwefelsäure machten Dieselben Angaben.

P. Dvorkovitch[7]) gab folgende Methoden an zur Untersuchung chinesischen *Thees*. — Behufs der Bestimmung des *Theïns* übergiefse man 10 g gemahlenen Thee mit 200 ccm siedenden Wassers, decantire nach fünf Minuten und wiederhole dies drei Mal. Sodann koche man den Thee zwei Mal mit je 200 ccm Wasser aus. Der Auszug wird auf ein Liter verdünnt und ein Theil desselben drei Mal mit Petroleumäther ausgeschüttelt, um das fette Oel und die braune Substanz zu entfernen. 600 ccm der so vorbereiteten Flüssigkeit schüttele man mit 100 ccm einer 4 procentigen Aetzbarytlösung, worauf 583 ccm des Filtrates (5 g Thee entsprechend) mit 100 ccm einer 20 procentigen Chlornatriumlösung versetzt werden, um danach einen Theil der Flüssigkeit drei Mal mit dem gleichen Volum Chloroform auszuschütteln. Durch Verdampfen des Chloroformauszuges und Trocknen bei 100° ergiebt sich das Theïn in weifsen Nadeln. — Die Bestimmung des *Tannins* geschieht mittelst Indigocarmin und

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 537. — [2]) Daselbst, S. 156 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 1069. — [4]) Daselbst. — [5]) Belg. Acad. Bull. [3] 22, 528. — [6]) Chemikerzeit. 1891, 520. — [7]) Ber. 1891, 1945.

Permanganat, dessen Lösung auf Oxalsäure eingestellt ist. Zur Bestimmung der durch Gährung aus Tannin entstandenen Producte behandelt man den Theeauszug mit Barytwasser und titrirt dann das Filtrat wie zuvor mit Permanganat. Während nach Neubauer[1]) 63 g krystallisirte Oxalsäure 41,2 g Tannin entsprechen sollten, fand Dvorkovitch statt letzterer die Zahl 31,3. — Ein Thee ist um so werthvoller, je mehr Theïn er gegenüber dem Gesammtgehalte an Tannin und Gährungsproducten des letzteren enthält. Je regelmäfsiger die Gährung verlaufen ist, um so besser ist der Thee; der regelmäfsige Verlauf derselben läfst sich aus dem Gehalte an Gährungsproducten ersehen.

G. L. Spencer[2]) hat die Methode von Mulder[3]) zur Bestimmung des *Theïns* im *Thee* modificirt. Er kocht 3 g Theepulver eine halbe Stunde lang mit etwa 300 ccm Wasser, fügt nach dem Erkalten etwas überschüssigen Bleiessig hinzu, bringt auf 300 ccm, mischt gut durch, fällt aus 100 ccm des Filtrates das Blei mit Schwefelwasserstoff aus, verjagt des letzteren Ueberschufs, läfst erkalten und verdünnt auf 110 ccm. Vom Filtrate werden 55 ccm in einem Scheidetrichter sieben Mal mit Chloroform extrahirt. Der Verdunstungsrückstand des letzteren wird nach dem Trocknen bei 79° gewogen. Das so gewonnene Theïn ist sehr rein; es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

R. Hefelmann[4]) hob den nachtheiligen Einflufs der *Chloride* (*Chlorcalcium*) auf die Beschaffenheit des *Papiers* hervor. Um Chlorcalcium im Papier nachzuweisen, soll man letzteres mit absolutem Alkohol zwei bis drei Stunden lang behandeln, den Auszug verdampfen, den Rückstand mit heifsem Wasser ausziehen und das Filtrat auf Calcium sowie auf Chlor prüfen.

W. Herzberg[5]) hat von der Schätzung des *Holzschliffes* im *Papier* eine Abhandlung verfafst.

Den gleichen Gegenstand besprachen R. Benedict und M. Bamberger[6]).

---

[1]) Siehe die JB. f. 1870, 954 f. ausgezogene Abhandlung. — [2]) Chem. News 63, 18. — [3]) Siehe bei Weyrich, JB. f. 1873, 852. — [4]) Chem. Centr. 1891a, 683. — [5]) Daselbst, S. 1010. — [6]) Chemikerzeit. 1891, 221; Monit. scientif. [4] 5, 1267.

Morton-Liebschütz[1]) besprach die Unterscheidung der verschiedenen *Nitrirungsproducte* der *Cellulose* vermittelst des Mikroskopes.

J. A. Müller[2]) bestimmt den *Gesammtkohlenstoff* der *Ackererde* durch Verbrennung mit chromsaurem Blei und Kaliumdichromat als Oxydationsmittel, welches letztere die Carbonate zersetzt.

Derselbe[3]) hat für den *Stickstoff* in der *Ackererde* nach Kjeldahl's[4]) Verfahren und nach der Natronkalkmethode übereinstimmende Resultate erhalten.

H. und E. Albert[5]) haben mitgetheilt, wie Sie zur Untersuchung der *Dünger* verfahren, um die *Phosphorsäure* in ihren verschiedenen Löslichkeitsgraden in allen *Phosphaten*, Präcipitaten, *Thomasschlacke* und *Superphosphaten*, sowie das *Kali* in *Kalisalzen* zu bestimmen.

C. Heyer[6]) sowie Alberti und Hempel[7]) sprachen von der Analyse der *Melasse-Schlempekohle.*

Ch. Girard, Magnier de la Source und L. D. L'Hôte[8]) haben von den Verfälschungen der *Milch* mit besonderer Rücksicht auf den Pariser Milchhandel gesprochen. Es kamen u. A. in Betracht die Fragen der *Entrahmung*, des Zusatzes von *Wasser*, sowie des *Aufkochens.*

T. Günther[9]) gab zwei Formeln an zur Beurtheilung der *Milchverfälschung*, nämlich zur Entscheidung darüber, ob Verdünnung oder Entrahmung oder beide ausgeführt worden waren, ferner, wie stark die betreffende Fälschung gewesen war. In die Formeln treten die Gehalte an Trockensubstanz und Fett ein.

Dohrmann[10]) prüft *Milch* auf elektrischem Wege durch Messen des Leitungswiderstandes, wofür Er einen *Apparat* zusammengestellt hat. Der Widerstand verändert sich durch Ansäuern. Er steigt bei *Wasserzusatz* zur Milch.

---

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 119. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 22, 141. — [3]) Daselbst, S. 393. — [4]) JB. f. 1883, 1585. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 278. — [6]) Chemikerzeit. 1891, 915, 959, 1489, 1523, 1557. — [7]) Daselbst, S. 1623. — [8]) Monit. scientif. [4] 5, 5, 120. — [9]) Chemikerzeit. 1891, 960. — [10]) Chem. Centr. 1891 b, 599.

Auch W. Thörner[1]) untersuchte, ob man die *Milch* auf elektrischem Wege durch Messung des Leitungswiderstandes prüfen könne, um einen etwaigen *Wasserzusatz* nachzuweisen[2]) und den *Fettgehalt* zu bestimmen. Die Butter ist ein sehr schlechter, das Milchserum ein sehr guter, Wasser ein weniger guter Leiter der Elektricität. Es wächst daher bei Wasserzusatz, namentlich von reinem Wasser, der Widerstand. Zur Fettbestimmung ist das Verfahren jedoch unbrauchbar.

H. J. Phillips[3]) schrieb über die Bestimmung von *Luft* und *Kohlensäure* in mit letzterer imprägnirter *Milch.*

H. C. Plaut[4]) machte Mittheilungen über die Beurtheilung der *Milch* auf Grund der Feststellung des Säuregehaltes, auf welche Arbeit hiermit verwiesen sei.

J. Roux[5]) wendet bei der Bestimmung des *Caseïns* in der *Kuhmilch* statt der Essigsäure Trichloressigsäure und deren Ammoniumsalz an. Man extrahirt nach Adam's Vorschlage (1879) 10 ccm Milch mit 25 ccm ammoniakhaltigem Aetheralkohol, bringt die wässerige Schicht auf 40 bis 50 ccm, fügt 2 ccm 50 procentige Trichloressigsäure hinzu, schüttelt gelinde, sammelt, wäscht, trocknet und wägt den Niederschlag. Von saurer oder sehr caseïnreicher Milch schüttle man 10 ccm zunächst mit 1 resp. 2 ccm 25 procentigem wässerigem Ammoniak, extrahire sodann nach Adam's Verfahren und fälle die Wasserschicht mit 0,5 bis 1 ccm der Trichloressigsäurelösung aus. Unter dem Namen „Caseïn“ ist hier das Gemenge von Lactalbumin und Lactoproteïn zu verstehen. Das Filtrat giebt keine Reaction auf *Peptone*, welche in der Milch zu fehlen scheinen; sie werden durch jene Säure nicht gefällt. — *Trichloressigsäure* (freie?! *B.*) kann die Reduction der Fehling'schen Lösung durch *Milchzucker* gänzlich verhindern.

Ch. E. Cassal[6]) erörterte den Nachweis und die Bestimmung der *Borsäure* in *Milch* und *Rahm.*

L. F. Nilson[7]) hat einen Vergleich angestellt zwischen den

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 1673. — [2]) Siehe Dohrmann's vorstehende Arbeit. — [3]) Chem. News 64, 53. — [4]) Chem. Centr. 1891 b, 891. — [5]) Monit. scientif. [4] 5, 478. — [6]) Chem. Centr. 1891 a, 165. — [7]) Chemikerzeit. 1891, 649.

Angaben des *Lactokrits*[1]) und den Resultaten verschiedener Methoden zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch*. Die Anwendung des Lactokrits ist sehr bequem. Die Resultate sind sehr genau.

S. Weinwurm[2]) machte ausführliche Angaben über die Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* mit Hülfe des von Demichel in den Handel gebrachten modificirten Marchand'schen[3]) *Lactobutyrometers*.

E. Gottlieb[4]) wendet bei der Bestimmung des *Fettes* in der *Milch*, ebenso wie Röse[5]), Ammoniak an, um die Emulsion des Fettes zu zerstören. Sodann schüttelt Er mit alkoholhaltigem Aether aus, wobei schliefslich noch Petroleumbenzin hinzugefügt wird. Das Volum der leichteren Schicht wird gemessen, sodann ein aliquoter Theil derselben verdampft und der Rückstand gewogen. Hierfür wird ein zur Ausführung des Verfahrens dienender einfacher *Apparat* beschrieben.

J. Pinette[6]) hat die Methode von W. Schmidt[7]) zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* in der Weise modificirt, dafs Er zur Aufnahme des ersteren nicht nur Aether, sondern ein Gemisch des letzteren mit Petroleumäther (1 Vol.) verwendet.

F. T. Shutt[8]) erklärte die Methode von Macfarlane[9]) zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch*, d. h. unter Aufsaugenlassen der letzteren durch Asbest, für die genaueste und am schnellsten ausführbare. Statt der Soxhlet'schen[10]) wendet Er die Stutzer-sche[11]) *Extractionsröhre* an.

Nach Demselben[12]) giebt die Methode von Babcock[13]) zur schnellen Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* ziemlich genaue Resultate. Er empfiehlt daher das Verfahren.

M. Ekenberg[14]) versetzt *saure Milch* mit 5 procentigem Ammoniak, bevor Er in derselben mit dem *Lactokrit*[1]) das *Fett* bestimmt. Den Resultaten ist 0,05 Proc. hinzuzuzählen. Man

---

[1]) JB. f. 1886, 2013; f. 1887, 2479. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 509. — [3]) JB. f. 1880, 1232. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 40, 1. — [5]) JB. f. 1888, 2594. — [6]) Chemikerzeit. 1891, 1833. — [7]) JB. f. 1888, 2595. — [8]) Chem. News 63, 160. — [9]) Transactions of the Royal Society of Canada, Section III, 1887. — [10]) JB. f. 1881, 1224. — [11]) JB. f. 1888, 2608. — [12]) Chem. News 64, 3. — [13]) JB. f. 1890, 2559. — [14]) Chemikerzeit. 1891, 1239.

führe die Probe mit dem Lactokrit sofort nach Zusatz des Ammoniaks aus.

R. Lézé und Allard[1]) haben über die Bestimmung des *Fettes* in *Milchproducten* gearbeitet.

H. A. Weber[2]) hat über Reactionen des *Tyrotoxins*[3]) geschrieben. Der wässerige Auszug *giftiger Käse* wurde durch Soda alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, sowie der Verdunstungsrückstand des letzteren in folgender Weise geprüft. Einen Tropfen der wässerigen Flüssigkeit brachte Er in eine Mischung von Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung; es entstand immer sofort ein Niederschlag von Berlinerblau. Ein oder zwei Tropfen wurden ferner zu einer Mischung von wenigen Tropfen Carbolsäure mit concentrirter Schwefelsäure gesetzt, wodurch eine röthlichgelbe, nach einigen Stunden in Violett übergehende Färbung auftrat. Jener Verdunstungsrückstand war nicht giftig. — Nach Demselben rührt die Berlinerblaureaction von einer *organischen Base*, die Carbolsäurereaction von *Buttersäure* her.

M. Violette[4]) hat nähere Angaben gemacht über Seine[5]) Methode zur Analyse der *Butter*.

O. Henzold[6]) bestimmt das *Wasser* in der *Butter* durch zweistündiges Trocknen der letzteren bei 100° in Gegenwart von Bimsstein.

W. Johnstone[7]) machte weitere[8]) Angaben über die Untersuchung und Zusammensetzung des *Butterfettes*. Er hat Seine Prüfungsmethode verbessert. Er verseift nunmehr 2,5 g des Fettes in alkoholisch-ätherischer Lösung mit gemessenen Mengen Normalnatronlauge unter Erhitzen am Rückflufskühler und bestimmt den Ueberschufs an Alkali durch Titriren mit Schwefelsäure, in Gegenwart von Alkohol, bei 21 bis 28°. Nach der so geschehenen Bestimmung der Verseifungszahl wird der Alkohol verjagt, sodann die *unlöslichen Fettsäuren* ausgefällt, welche gewaschen, nach dem *Trocknen* in wasserfreiem Aether gelöst und nach Ver-

---

1) Compt. rend. 113, 654. — 2) Chem. Centr. 1891a, 554. — 3) Vgl. JB. f. 1887, 2622, wo aber *Tyrotoxicon* steht. — 4) Chem. Centr. 1891a, 286. — 5) JB. f. 1890, 2562. — 6) Biederm. Centr. 1891, 429; Chem. Centr. 1891a, 604. — 7) Chem. Centr. 1891a, 530. — 8) JB. f. 1889, 2538.

dunsten des letzteren gewogen werden. Man bestimmt sodann ihre Säurezahl, welche von der Verseifungszahl abgezogen wird. Die Differenz ist die Zahl der *löslichen Fettsäuren*, aus welcher man den Procentgehalt an letzteren unter der Annahme ableitet, dafs *Buttersäure* vorliege, wie es wirklich der Fall ist. — Die *unlöslichen flüchtigen Fettsäuren*, welche sich beim Verfahren Reichert-Meifsl-Wollny [1]) aus dem Destillate abscheiden, bestehen lediglich aus *Caprinsäure*. — Während sich aus der Verseifungszahl für das *Glycerin* — oder vielmehr für den Glycerylrest C_3H_2 — bei zwei Buttersorten ein Procentgehalt von 5,82 bis 6,03 berechnete, ergaben sich nach der directen Methode von Benedict und Zsigmondy [2]) die Werthe 5,01 und 5,04.

O. Hehner [3]) kritisirte in sehr scharfer Weise die vorstehende Arbeit Johnstone's über Analyse und Zusammensetzung des *Butterfettes*. Die Methode sei nicht neu und die analytischen Daten verdienen wenig Vertrauen. — Allen und Cassal schliefsen sich dem Urtheile Hehner's an. — Johnstone hat Seine Arbeit widerrufen, später aber diesen Widerruf zurückgenommen.

C. Besana [4]) zieht die *freien Fettsäuren*, behufs Bestimmung derselben, aus der *Butter* resp. aus dem Butterfett in mäfsiger Wärme durch 95 procentigen Alkohol aus, worauf Er die Lösung mit $^1/_{10}$-Normallauge titrirt. Die so gefundene Säurezahl ist der *Rancidität* der Butter nicht immer proportional, da die ranzigste Butter oft eine sehr geringe Säurezahl zeigen kann.

H. Leffmann und W. Beam [5]) erhitzen zur Bestimmung der *flüchtigen Fettsäuren* in der *Butter* 5 g Butterfett mit 10 ccm eines Gemisches, welches aus 25 ccm 50 procentiger Natronlauge und 125 ccm reinem Glycerin besteht, lösen die Seife in 90 ccm Wasser, zersetzen sie mit verdünnter Schwefelsäure und destilliren. Das Destillat wird mit $^1/_{10}$-Normalalkali titrirt.

R. Wollny [6]) giebt zu [7]), dafs die für Seine [8]) Methode zur

---

[1]) JB. f. 1887, 2477. — [2]) JB. f. 1886, 2160. — [3]) Chem. Centr. 1891a, 614. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 410. — [5]) Chem. Centr. 1891b, 509. — [6]) Chem. Centr. 1891a, 1004. — [7]) JB. f. 1888, 2777; f. 1889, 2535. — [8]) JB. f. 1887, 2477.

Untersuchung der *Butter* von Ihm festgestellte unterste Grenzzahl 26 aufgegeben werden müsse, da auch bei reinen Buttersorten niedrigere Werthe — bis zu 20 herab — erhalten werden können. — Weiter hat Derselbe das Brechungsvermögen des flüssigen Butterfettes, sowie seiner Verfälschungsmittel (Kunstbutter, Margarine, Erdnufs-, Sesam-, Baumwollsamen-, Oliven- und Rüböl) mit einem grofsen Abbé'schen Refractometer für 22° bestimmt. Derart ergab sich für *Naturbutter* der niedrigste Brechungsindex. Derselbe hat an dem *Apparate* eine Vorrichtung angebracht, welche die Beobachtung bei derjenigen Temperatur gestattet, in welcher die Butter schmilzt.

J. König und F. Hart[1]) gaben ein neues Verfahren an zur Untersuchung von *Butter* und *Fetten*[2]). 5 g der letzteren werden hierfür in 60 ccm Alkohol in der Wärme aufgelöst, worauf man 40 ccm heifses Barytwasser hinzufügt, welches durch Auflösen von 17,5 g Aetzbaryt in 100 ccm Wasser hergestellt wird. Sodann wird drei bis dreieinhalb Stunden unter Rückflufs kochen lassen, um völlige Verseifung zu erzielen. Man verdünnt nach dem Erkalten auf 300 ccm, leitet in 250 ccm des Filtrates Kohlensäure ein, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, verdampft zur Trockne, versetzt den erkalteten Rückstand mit 250 ccm Wasser und fällt aus 200 ccm des Filtrates das Baryum mit Schwefelsäure aus. Aus dem Gewichte des so erhaltenen schwefelsauren Baryums ergiebt sich durch Multiplication mit 0,657 die den *löslichen Fettsäuren* entsprechende Menge Baryumoxyd. Wenn man diesen Werth mit $^3/_2$ multiplicirt, so erhält man ein Product, welches Dieselben *Barytzahl* nennen. Letztere wurde für eine Anzahl von *Oelen* und Fetten pflanzlichen und thierischen Ursprunges festgestellt. Im Allgemeinen gingen die Barytzahlen parallel mit den Reichert-Meifsl-Wollny'schen[3]) Zahlen für die flüchtigen Säuren. Das Verfahren erlaubt, in der Butter Beimengungen von 15 bis 20 Proc. und mehr Margarin aufzufinden.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 292. — [2]) Vgl. auch Firtsch, JB. f. 1890, 2561. — [3]) JB. f. 1879, 1075, 1133; f. 1887, 2477.

R. Lézé[1]) hat den Nachweis von *Margarin* in der *Butter* besprochen, wobei namentlich physikalische Eigenschaften der beiden Substanzen in Betracht gezogen worden sind.

C. A. Lobry de Bruyn und F. H. Leent[2]) haben für reine *Butter* mit dem Oleorefractometer von Amagat und Jean[3]) bei 45 und 30° Werthe zwischen —20 und —30° gefunden. Eine bestimmte Beziehung zwischen den Angaben dieses Apparates und dem Gehalte der Butter an flüchtigen Fettsäuren liefs sich nicht auffinden. Die Aufsuchung der Verfälschungen der Butter mit *Margarin* durch das Oleorefractometer ist unsicher.

H. O. G. Ellinger[4]) hat, durch Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem *Oleorefractometer* von Amagat und Jean[5]), 510 Proben reiner dänischer *Butter* untersucht, welche in verschiedenen Jahreszeiten bereitet worden waren. Im Herbste stieg das Brechungsvermögen. Die erhaltenen Werthe schwankten zwischen 23 und 37° jenes Apparates. — *Margarin* besitzt ein je nach dem Gehalte an Naturbutter verschiedenes Refractionsvermögen. — Schliefslich besprach Er die Frage, wieviel Margarin man einer Naturbutter ungestraft hinzusetzen könne, wenn die Prüfung auf vorstehendem optischen Wege geschehen soll.

J. Muter[6]) besprach den Nachweis einer Verfälschung der *Butter* mit *Cocosnufsöl*, welches letztere eine ziemlich grofse Menge flüchtiger Fettsäuren enthält. Es ist aus diesem Grunde der Nachweis einer nicht zu starken Verfälschung der Butter mit jenem Oele (Fette) durch Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren ausgeschlossen. Auch das Oleorefractometer vermag nicht, eine solche Verfälschung mit Sicherheit zu entdecken, wenn die Butter aufser Cocosnufsöl auch noch Margarin enthält. Nur eine combinirte Anwendung des Oleorefractometers und der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren gestattet, über die Reinheit einer Butter zu entscheiden, wie Derselbe näher ausgeführt hat.

A. Kossel und M. Krüger[7]) haben das von Kossel und

---

[1]) Compt. rend. 112, 813. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 732. — [3]) JB. f. 1889, 2498, 2540, 2597; f. 1890, 2560. — [4]) J. pr. Chem. [2] 44, 157. — [5]) JB. f. 1889, 2498, 2540, 2597; f. 1890, 2560. — [6]) Chem. Centr. 1891a, 1012. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 321.

Obermüller[1]) angegebene Verfahren zur Verseifung von *Estern* durch Natriumalkoholat weiter auf seine Verwendbarkeit für die Untersuchung von *Fetten* thierischen und pflanzlichen Ursprunges geprüft. Zunächst wurden Versuche mit *Salol* angestellt, sodann mit Hammeltalg und Butterfett. Es wurde ferner angegeben, wie man bei der Untersuchung von Fetten zu verfahren habe.

Von der Prüfung des *Wachses* wurde in Dingler's polytechnischem Journal[2]) eine Abhandlung veröffentlicht.

F. Jean[3]) sprach von der Prüfung des *Wachses* auf Verfälschungen. Etwa vorhandene *Stearinsäure* kann durch Auskochen mit 96 procentigem Alkohol, Filtriren in der Kälte und Titriren mit alkoholischer Kalilauge nachgewiesen und bestimmt werden. Wenn man darauf die neutrale, alkoholische Flüssigkeit mit 3 bis 4 ccm 50 procentiger Natronlauge unter Rückfluſs verseift, dann den Alkohol verjagt und nach dem Trocknen mit Chloroform auszieht, so geht etwa gegenwärtiges *Paraffin* in Lösung, ebenso wie die *Myristinsäure*. Beim einstündigen Kochen des gewogenen Verdunstungsrückstandes des Chloroformauszuges am Rückfluſskühler mit 4 bis 5 ccm Acetanhydrid wird die Myristinsäure acetylirt. Das Product bringt man mit etwas Eisessig in ein graduirtes Rohr, das im Wasserbade auf 90° erhitzt wird. Die acetylirte Myristinsäure geht hierbei in Lösung ohne das Paraffin. Aus dem Volum des letzteren läſst sich sein Gewicht ableiten, indem 1 g 1,35 bis 1,4 ccm entspricht. Die Menge der Myristinsäure ergiebt sich aus der Differenz gegen das Gewicht des in Chloroform Gelösten. Der in letzterem unlösliche Theil obiger Seife wird mit heiſsem Wasser aufgenommen, das Filtrat mit etwas überschüssiger Salpetersäure zersetzt, sowie im neuen Filtrate das *Glycerin* nach der Dichromatmethode[4]) bestimmt. 5 ccm Glycerin entsprechen 95 g *Stearin*. Die Menge der *Cerotinsäure* ergiebt sich durch Abziehen der Summe der Procentgehalte der anderen Bestandtheile von 100.

---

[1]) JB. f. 1890, 1751. — [2]) Dingl. pol. J. 281, 23. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 5, 3; Chem. Centr. 1891 a, 643. — [4]) Hehner, JB. f. 1889, 2444.

R. Benedict und K. Mangold[1]) machten ausführliche Angaben über die Prüfung des *Wachses* nach der v. Hübl'schen[2]) Methode, welche Sie in der folgenden modificirten Form anwenden. Man stellt zunächst, unter Anwendung von 7 bis 10 g Wachs, die sogenannte Säurezahl nach v. Hübl's Verfahren fest. Darauf wird die Gesammtsäurezahl ermittelt, indem man 20 g Aetzkali in 15 ccm Wasser löst und mit 20 g des geschmolzenen Wachses 10 Minuten lang kocht, worauf mit 200 ccm Wasser und 40 ccm verdünnter Salzsäure erhitzt wird, bis die Wachsschicht völlig klar ist. Nach dem Erkalten wird der Wachskuchen drei Mal mit Wasser ausgekocht, mit Filtrirpapier abgewischt, im Trockenschranke geschmolzen und filtrirt. 6 bis 8 g des erstarrten Filtrates löst man in warmem Alkohol und titrirt mit Alkali. Die Gesammtsäurezahl ist stets etwas niedriger als die Verseifungszahl. Die v. Hübl'sche Verhältnifszahl ist nicht constant 1:3,75. — Dieselben besprachen weiter den Nachweis von *Ceresin*, *Paraffin*, *Stearinsäure*, *Harz* und *Fetten* im Wachs.

H. Röttger[3]) machte Mittheilungen über den Nachweis von *Fichtenharz* im *Bienenwachs*.

Nach C. Mangold[4]) ist das Verfahren von A. und P. Buisine[5]) zur Bestimmung von *Kohlenwasserstoffen* im *Wachs* ein vorzüglich geeignetes, um einen stattgehabten Zusatz von *Ceresin* oder *Paraffin* nachzuweisen.

J. B. Haycraft[6]) vertheidigte Seine[7]) Methode zur Bestimmung der *Harnsäure* im *Urin* gegen Einwände von E. Salkowski[8]).

St. Kathrein[9]) versetzt frisch gelassenen oder angewärmten *Harn*, behufs des Nachweises von *Gallenfarbstoffen*, mit etwas Jodtinctur. In Gegenwart der genannten Farbstoffe resultirt eine schön grüne Flüssigkeit. Bei Jodüberschufs wird die Masse schmutzig braunroth. Im normalen Urine erzeugt Jod eine klare

[1]) Chemikerzeit. 1891, 474. — [2]) JB. f. 1883, 1641. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 45. — [4]) Daselbst, S. 799. — [5]) JB. f. 1890, 2569. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 436. — [7]) JB. f. 1886, 1957. — [8]) JB. f. 1889, 2547. — [9]) Chem. Centr. 1891a, 272.

Rothfärbung und bei stärkerem Zusatze eine schmutzig rothbraune Farbe.

A. F. Jolles[1]) hat den Nachweis und die Bestimmung von *Jodiden* im *Harne* besprochen. — Nach Ihm und Heller soll man zum sicheren Nachweise des Jods etwa 10 ccm Harn mit ebensoviel concentrirter Salzsäure versetzen und nun auf die Oberfläche der Flüssigkeit vorsichtig zwei bis drei Tropfen verdünntes Chlorwasser bringen. Wenn Jod (bis zu $^1/_{500}$ Proc.) zugegen ist, so entsteht an der Berührungsschicht ein braungelber Ring, welcher auf Zusatz von Stärkelösung stark blau wird. Selbst bei Anwesenheit von sehr viel Indican im Urine wird die Reaction durch letzteres nicht verdeckt, da der Jodring intensiver gefärbt ist und sich an einer etwas höheren Stelle befindet, als der Indicanring. — Zur Bestimmung des Jods verdampft man 50 ccm Harn, verkohlt, zieht mit heifsem Wasser aus, fällt aus salpetersaurer Flüssigkeit die Halogene mit Silbernitrat, wägt die Silberhaloïdsalze (Chlor- und Jodsilber), führt sie in Chlorsilber über und wägt wieder. Durch Berechnung ergiebt sich dann die Menge des Chlors und Jods.

E. Luther[2]) verwendet die Furfurolreaction zum Nachweise und zur Bestimmung des *Zuckers* im *Harn*.

H. O. G. Ellinger[3]) benutzt zur Bestimmung von *Albumin* im *Harn* das Oleorefractometer von Amagat und Jean[4]). Man scheidet aus einem Theil des Harnes das Eiweifs durch Kochen mit etwas Essigsäure ab, filtrirt und stellt die ursprüngliche Concentration wieder her. Wenn die Refraction des Filtrates gleich Null gesetzt wird, so zeigt der eiweifshaltige Harn Ablenkungen um 2,5, 4, 4,5 und 5,5, wenn 2,71, 4,36, 4,94 resp. 5,1 bis 5,22 Proc. Albumin darin vorhanden sind.

J. Moitessier[5]) kritisirte Methoden zur Bestimmung des *Kreatinins* im Harn.

G. Salomon[6]) hat Seine[7]) Angaben über die Unterschei-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 288. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 90. — [3]) J. pr. Chem. [2] 44, 256. — [4]) JB. f. 1889, 2498, 2540, 2597; f. 1890, 2560. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 6, 907. — [6]) Chem. Centr. 1891b, 822. — [7]) JB. f. 1883, 1445; f. 1885, 659.

dung der *Xanthinkörper* im *Harn* vervollständigt. Es kamen in Betracht: *Xanthin*, *Paraxanthin*, *Heteroxanthin*, von deren *Natriumsalzen* die mikroskopischen Erscheinungsformen und die Eigenschaften wiedergegeben wurden. — Derselbe hat Sein Verfahren auf Harne vom *Menschen*, *Rinde* und *Hunde* angewendet.

W. Thörner[1]) berichtete über die Untersuchung von *Sputum* auf *Tuberkelbacillen* und über andere bacteriologische Arbeiten.

A. Fawizky[2]) machte ausgedehnte Angaben über Nachweis und Bestimmung der freien *Salzsäure* im *Magensafte*.

L. Graffenberger[3]) empfiehlt die von Jaksch[4]) modificirte Sjöquist'sche[5]) Methode zur Bestimmung der *freien Salzsäure* im *Magensafte*.

B. Zamboni[6]) handelte von der Bestimmung der *organischen Säuren* im *Magensafte*.

M. Abeles[7]) gab ein neues Verfahren an, um *Blut* vor der Bestimmung des *Zuckers* vom *Eiweifs* zu befreien, wobei das letztere durch eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Zink oder Chlorzink ausgefällt wird.

H. Bertin-Sans und J. Moitessier[8]) machten einen Vorschlag zum Nachweis von *Kohlenoxyd* im *Blute*, welcher auf der Umwandlung[9]) des *Kohlenoxydhämoglobins* in *Methämoglobin* und Kohlenoxyd durch Wirkung des Ferricyankaliums gegründet ist. Eine zum genannten Zwecke dienende *Vorrichtung* wurde beschrieben.

N. Gréhant[10]) hat physiologische Studien über das *Kohlenoxyd* mitgetheilt. Aus dem Verhalten von *Luft* zu defibrinirtem und filtrirtem Blute unter Druck folgert Er, ob jene Kohlenoxyd, auch in sehr kleinen Mengen, enthalte. Es wird ein zum angegebenen Zwecke dienender einfacher *Apparat* beschrieben.

R. Kobert[11]) berichtete über *Cyanmethämoglobin* und den

---

1) Chemikerzeit. 1891, 629. — 2) Chem. Centr. 1891a, 469. — 3) Landw. Vers.-Stat. 39, 455. — 4) JB. f. 1889, 2552. — 5) JB. f. 1888, 2622. — 6) Ann. chim. farm. [5] 13, 104 (Ausz.). — 7) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 495. — 8) Bull. soc. chim. [3] 6, 663. — 9) Dieselben, dieser JB., S. 2296. — 10) Compt. rend. 113, 289. — 11) Chem. Centr. 1891b, 591.

Nachweis der *Blausäure*, im Hinblick auf Vergiftungen durch letztere Säure.

G. Bertoni[1]) hat über den Nachweis der *salpetrigen Säure* im *Blute* berichtet, namentlich im Hinblick auf deren Bildung durch eine stattgefundene Vergiftung mittelst *Hydroxylamin.*

M. Gréhant[2]) erwärmt 10 g *Muskeln* oder *Blut*, behufs der Bestimmung der *Kohlensäure* darin, mit Barytwasser bis zur völligen Auflösung, übersättigt dann mit Salzsäure und bestimmt die frei werdende Kohlensäure volumetrisch mit Hülfe der Quecksilberpumpe.

J. Weifs[3]) hat eine mikrochemische Reaction der *eosinophilen Zellen* mitgetheilt.

A. B. Macallum[4]) hat auf mikrochemischem Wege gefunden, dafs das *Chromatin*, aus welchem das *Hämoglobin* sich bildet, *Eisen* enthält.

R. Kobert[5]) beschäftigte sich mit dem Nachweise von *ungeformten Fermenten* und *Giften* im *Blute.*

L. L'Hôte[6]) lieferte Beiträge zum Nachweise und zur Bestimmung des *Arsens* in Vergiftungsfällen.

M. T. Lecco[7]) hebt mit Rücksicht auf den Nachweis von *Quecksilber* bei toxikologischen Untersuchungen hervor, dafs dieses Metall sich in Salzsäure auch in Gegenwart von chlorsaurem Kalium nur sehr schwer auflöst.

O. Brasche[8]) berichtete über die Anwendbarkeit des *Spectroskops* für die Unterscheidung der Farbenreactionen der *organischen Gifte* im Interesse der forensischen Chemie, wobei vorwiegend die *Alkaloïde* ins Auge gefafst worden sind.

A. Klinger und A. Bujard[9]) lieferten Beiträge zum Nachweise von *Cochenille*präparaten in gefärbten *Würsten.* Sie ziehen das zugesetzte Carmin mit verdünntem Glycerin aus und untersuchen die Lösung spectroskopisch.

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 167. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 459. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 886. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **49**, 488. — [5]) Chem. News **64**, 206; Chem. Centr. 1891 b, 890. — [6]) Chem. Centr. 1891 a, 164. — [7]) Ber. 1891, 928. — [8]) Russ. Zeitschr. Pharm. **30**, 83, 97, 113, 129, 145, 161, 177, 193, 209, 225, 241, 257, 273. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 515.

R. Hefelmann[1]) machte Angaben über den Nachweis von *thierischem Leim* im *Papier.* 10 g des letzteren werden mit 120 ccm Wasser ausgekocht, worauf man auf 25 ccm einengt, das Filtrat mit 5 g Kaliumsulfat kräftig schüttelt, filtrirt, den Niederschlag abprefst und mit Natronkalk verbrennt. Die Methode ist auch dann anwendbar, wenn Caseïn im Papiere enthalten ist.

F. Simand[2]) schrieb über die Ermittelung des in der *Lederindustrie (Weifsleder)* dienenden *„Degras“ (Weifsgerberdegras, Moëllon)* an Wasser, Asche und sogenannten *Degrasbildner.* Letzterer ist stickstoffhaltig. Er findet sich in allen *Thransorten* vor. Nach Ansicht Desselben ist der Degrasbildner im Degras als eine chemische Verbindung enthalten, und zwar als eine fettähnliche, welche in Petroleumäther leicht, in Alkohol schwer löslich ist und nach dem Verseifen auf Zusatz von Säuren einen in Alkohol leicht löslichen Körper, den Degrasbildner, abscheiden läfst. Simand theilte zum Schlufs Analysen des Degrasbildners von Jahoda und von Wladika mit, nach welchen die empirischen Formeln $C_{18}H_{25}NO_5$ resp. $C_{34}H_{45}NO_{10}$ gelten würden.

J. Pinette[3]) analysirte *Schuhwichse* nach dem Verfahren von Hölbling[4]).

J. H. Vogel[5]) lieferte Beiträge zur Analyse resp. Zusammensetzung südlicher, namentlich portugiesischer *Weine.*

F. Jean[6]) gab Vorschriften zur Bestimmung des *Glycerins,* des *Tannins (Oenotannins),* der *Oenogallussäure* und der *Farbstoffe* im *Weine,* auf welche hiermit verwiesen sei.

A. Carpenè's[7]) und R. Carpenè's[8]) Methoden zur Bestimmung des *Alkohols* in *Weinen* und anderen *alkoholischen Flüssigkeiten* sind in einem anderen Journale[9]) nochmals wiedergegeben worden.

S. Salvatori[10]) hat über die Bestimmung des *Glycerins* im *Weine* und in sonstigen *gegohrenen Flüssigkeiten* geschrieben. Er

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 518. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 185 (Ausz.). — [3]) Chemikerzeit. 1891, 917. — [4]) JB. f. 1888, 2853. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 480. — [6]) Chem. Centr. 1891 a, 376, 613. — [7]) JB. f. 1889, 2560. — [8]) JB. f. 1890, 2489. — [9]) Monit. scientif. [4] 5, 283. — [10]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 141.

fällt 50 ccm Wein, *Bier* u. s. w. mit Bleiessig, scheidet sodann den·Bleiüberschufs mit Soda aus. Nunmehr wird das Filtrat auf etwa 10 ccm eingeengt, ein Gemisch von Aetzkalk und wasserfreiem Gyps hinzugefügt, die festgewordene Masse zerrieben, mit Alkohol erschöpft, das Filtrat auf etwa 10 ccm verdampft und mit 15 ccm Aether versetzt. Man verdampft das neue Filtrat bis auf wenige Cubikcentimeter, setzt Wasser zu, verjagt allen Alkohol und destillirt nun im Vacuum mit Hülfe des *Apparates* von v. Törring [1]), welchen Er leicht modificirt hat. Im Destillate wird das Glycerin nach der von Demselben [2]) angegebenen Methode durch Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure, sowie Messen der dabei auftretenden Kohlensäure bestimmt.

A. Carpenè [3]) verfuhr folgendermafsen zur Bestimmung des *Glycerins* im *Weine*. 150 ccm des letzteren werden durch 10 bis 20 g gereinigter Thierkohle entfärbt, sodann 100 ccm des Filtrates fast zur Trockne verdampft, um den Rückstand in wenig Wasser zu lösen und abermals mit 8 bis 10 g Thierkohle zu entfärben. Die Kohle wird ausgewaschen, darauf das Filtrat mit 1 bis 2 g Baryumcarbonat fast zur Trockne verdampft. Die unter 40 ccm 99 procentigem Alkohol zerdrückte Masse spült man in einen Cylinder über, versetzt nun mit 50 ccm Aether, läfst einige Stunden lang verschlossen stehen, filtrirt, wäscht mit 15 bis 20 ccm Aetheralkohol (gleiche Volume) nach, verdampft, löst in Wasser, verdünnt auf 100 ccm, filtrirt und bestimmt bei 22° das specifische Gewicht im Pyknometer. Aus einer Tabelle wird der Gehalt der Flüssigkeit und gleichzeitig derjenige des Weines an Glycerin abgeleitet.

A. Klinger und A. Bujard [4]) haben über die Bestimmung der *Citronensäure* im *Weine* geschrieben.

T. Chiaromente [5]) hat die Bestimmung des *Tannins* im *Weine* näher studirt. Er hat die in Italien geltende officielle Vorschrift abgeändert [6]).

---

[1]) JB. f. 1889, 2562, 2579. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 130. — [3]) Daselbst, S. 312 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 514. — [5]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 337. — [6]) Vgl. Martelli, JB. f. 1890, 2585; Vigna, daselbst, S. 2589.

A. Carpenè[1]) hat eine neue Methode zur Bestimmung des *Tannins* im *Weine* auf die Thatsache gegründet, dafs Aether nur sehr wenig, *Essigäther* aber dem Weine alles Tannin entzieht. Man schüttelt daher den Wein (50 ccm) mit 1 Vol. eines Gemisches gleicher Theile Aether und Essigäther, verdunstet diesen Auszug, löst in Wasser und titrirt mit übermangansaurem Kalium.

E. Comboni[2]) lieferte einen Beitrag zur quali-quantitativen Analyse *gegohrener Flüssigkeiten*. Es kam vorwiegend in Betracht die Bestimmung des *Tannins* im *Weine*. Statt des Wortes „Tannin" gebraucht Er den Ausdruck „*Tanninfunction*" (funzione tannica). Bei der Ermittelung des Tanningehaltes leistet die Methode von Carpenè[3]), bei welcher jenes durch Essigäther im Gemisch mit Aether extrahirt wird, nützliche Dienste. — Letzteres Gemisch kann auch für Nachweis, Isolirung und Bestimmung der *Bernsteinsäure* Verwendung finden.

J. H. Vogel[4]) machte Bemerkungen zur Bestimmung des *Zuckers* im *Weine*. — Er empfiehlt, den letzteren, vor der Titrirung nach Fehling-Soxhlet[5]), mit Thierkohle zu entfärben, da die Entfärbung tief roth gefärbter Weine mit Bleiessig Schwierigkeiten darbiete. Die sachgemäfse Behandlung mit Thierkohle bedingt keine namhaften Fehler. — Den Gerbstoff soll man nach Demselben[6]) mit Hülfe der verbesserten Löwenthal'schen[7]) Methode ermitteln. — Schliefslich gab Derselbe eine Zusammenstellung von Analysen *portugiesischer Weine*.

A. Bornträger[8]) hat J. H. Vogel[9]) gegenüber hervorgehoben, dafs die Entfärbung selbst sehr stark gefärbter, südlicher *Rothweine*, vor der Ausführung der *polarimetrischen Untersuchung* und der Titrirung des *Zuckers*, bereits durch geringe Mengen von Bleiessig ausführbar ist, wenn man die Weine neutralisirt und von Alkohol befreit, bevor die Bleilösung zugefügt wird[10]). Er schlägt daher vor, die Weine zu neutralisiren, auf

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 68 (Ausz.); Ann. chim. farm. [4] 14, 292 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 312 (Ausz.). — [3]) Vorstehende Arbeit. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 44, 449. — [5]) JB. f. 1878, 1057; f. 1880, 1011 f. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 69, 449. — [7]) JB. f. 1877, 1083. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 340. — [9]) Daselbst, S. 44. — [10]) Siehe Bornträger, JB. f. 1888, 2606; f. 1889, 2462.

etwa das halbe Volum einzuengen, mäfsige Mengen Bleiessig hinzuzufügen, auf das anfängliche Volum zu bringen, durch trockenes Papier zu filtriren, zu polarisiren und titriren. — Zum Nachweise von *Saccharose* soll man den Wein 15 Minuten lang mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 auf 67 bis 70° erhitzen und nach dem Erkalten wie oben weiter verfahren. — Vogel [1]) giebt zu, dafs das Neutralisiren und Entgeisten die Entfärbung der Weine durch Bleiessig wesentlich erleichtern, ist aber doch bei der Entfärbung tiefroth gefärbter, portugiesischer Verschnittweine auf Schwierigkeiten gestofsen. Solche Schwierigkeiten hat Bornträger [2]) bei Verschnittweinen aus Süditalien nicht angetroffen.

A. Solaro [3]) erörterte die Bestimmung der *Chloride* im *Weine.* Er ist bei folgendem Verfahren stehen geblieben. Von dem durch Thierkohle entfärbten Weine werden 20 ccm mit einigen Tropfen Salpetersäure und mit einem gemessenen, überschüssigen Volume einer $^1/_{20}$-normalen Silberlösung versetzt, sodann auf 50 ccm verdünnt. Zu 25 ccm des Filtrates (10 ccm Wein) fügt man noch etwas Salpetersäure und eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammonium, worauf durch Titriren mit $^1/_{20}$-Rhodanammoniumlösung der Silberüberschufs ermittelt wird.

Sinibaldi und Combe [4]) gaben Vorschriften an zur schnellen Bestimmung des *Chlors*, sowie der *freien* und *gebundenen Schwefelsäure* im *Weine.* — T. Thabuis [5]) hat obige Methoden geprüft.

F. Ravizza [6]) hat in 33 *italienischen Weinen* aus Piemonte, Liguria, Massa-Carrara und Sardinien die Gehalte an *Eisen* und *Phosphorsäure* festgestellt. Die Eisengehalte schwankten zwischen 0,00159 und 0,01312 Prom. (Eisenoxyd), diejenigen an Phosphorsäure (Anhydrid) zwischen 0,09 und 0,63 Prom. Nebenbei wurden auch die Gehalte der Weine an Alkohol, Totalsäure und Extract aufgeführt.

F. Jean [7]) sprach von der Verfälschung von *Weinen* mit

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 449. — [2]) Daselbst, S. 599. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 154. — [4]) Monit. scientif. [4] 5, 291. — [5]) Daselbst. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 449. — [7]) Chem. Centr. 1891 a, 555.

Schwefel-, *Salz-*, *Salpeter-* und *Kieselfluorwasserstoffsäure*, sowie vom Nachweise eines Zusatzes von *Mineralsäuren* zum *Weine*.

D. Vitali [1]) hat festzustellen gesucht, in welcher Verbindungsform (als saures oder neutrales Kaliumsulfat) in *gegypsten Weinen* sich die *Schwefelsäure* vorfindet.

L. Medicus [2]) wies darauf hin, dafs viele *Naturweine* eine *Salicylsäurereaction* geben, wenn sie mit Aether-Petroleumäther ausgeschüttelt werden, sodann der Extract fast ganz verdunstet, in wenig Wasser gelöst und mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung versetzt wird. Die hier in Betracht kommende Substanz stammt aus den Trauben*kämmen* her, nicht aus den Hülsen, Kernen oder aus dem Fafsholze. Ohne die Trester vergohrene Weine geben die Reaction nicht.

A. Falchi [3]) hat zwei neue Mittel zur Erkennung *fremder Farbstoffe* (thierischen, pflanzlichen und technischen Ursprunges) im *Weine* angegeben. Das eine ist *Kupfervitriol*, das andere *Schwefelleber*.

D. Vitali [4]) hat, im Hinblick auf die Frage des Nachweises fremder *Farbstoffe* im *Weine*, das Verhalten von Chinin und Chinidin zum *Rothweinfarbstoffe* und zu einigen anderen Farbstoffen untersucht, welche zur Verfälschung der Weine gebraucht werden.

G. Papasogli [5]) hat Methoden zur Constatirung einer *künstlichen Färbung* in *Rothweinen* angegeben.

B. Balli [6]) besprach die Bestimmung des *Kaliumditartrats* in *Weinhefen*.

H. Elion [7]) behandelte weiter [8]) die Bestimmung der *Maltose*, *Dextrose* und *Dextrine* in *Bierwürze* und *Bier*. Er bezweifelt die Gegenwart namhafter Mengen anderer Zuckerarten, neben der Maltose, in der Würze.

Derselbe [9]) erörterte den Nachweis der *Antiseptica* im *Biere*.

---

1) Chem. Centr. 1891b, 605. — 2) Daselbst 1891a, 167. — 3) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 67 (Ausz.). — 4) Daselbst, S. 655 (Ausz.). — 5) Chem. Centr. 1891a, 1019; Staz. sperim. agrar. ital. 20, 225; Ann. chim. farm. [4] 13, 292. — 6) Chemikerzeit. 1891, 989. — 7) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 113 (Ausz.). — 8) JB. f. 1890, 2595, 2820. — 9) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 241.

Er untersuchte, ob ein gegebenes Bier direct und nach dem Ausschütteln mit Aether auf Zusatz von Hefe resp. von dieser und einem Malzaufgusse in Gährung verfällt.

Neumann-Wender[1]) hat den Werth der *Furfurol*reactionen zum Nachweise des *Fuselöles* in *Spirituosen* erörtert. Namentlich wurde der Einflufs der meisten in Spirituosen vorkommenden Körper (Alkohole, Ester, Fettsäuren, ätherische Oele, Nitrobenzol, Vanilin, Petroleum, Saccharin u. s. w.) auf den Ausfall der Udransky'schen [2]) Furfurolreaction festgestellt. Es wird gefolgert, dafs die Probe von Udransky ebensowenig wie alle übrigen Furfurolreactionen bei Gegenwart von ätherischen Oelen, Essenzen und sonstigen fremden Körpern den sicheren Nachweis des Fuselöles in Spirituosen zuläfst.

C. Fermi[3]) bedient sich der Leimgelatine als Reagens zum Nachweis *typischer Enzyme.*

Apparate.

W. Dittmar[4]) beschrieb *Metallgefäfse* für chemische Operationen, worunter *Abdampfschalen* und *Rundkolben* aus Kupfer, mit Silber gelöthete kupferne *Flaschen*, *Kolben* aus reinem Nickel, mit Silber gelöthete *Spritzflaschen* aus Kupfer, ferner *Gefäfse* aus reinem oder legirtem Silber oder Gold sich befanden.

E. Leybold[5]) beschrieb *Glasgefäfse* zu wissenschaftlichen Zwecken, nämlich *Glaskasten*, *Hohlprismen* u. s. w., deren Verkittung sehr widerstandsfähig ist und welche hoch (über 400° hinaus) erhitzt werden können.

L. Ehmann[6]) hat Laboratoriums*apparate* beschrieben, nämlich einen *Exsiccator* und ein Ablaufrohr für Erhaltung eines constanten Niveaus in *Kühlgefäfsen* u. s. w.

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. u. Hygiene 1891, 1. — [2]) JB. f. 1888, 1524, 1529. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 87. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 1521, 1580. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 450. — [6]) Chemikerzeit. 1891, 202.

A. Kalesinsky [1]) beschrieb einen neuen Laboratoriums-*Abzug* für *Gase* und *Dämpfe.*

O. Güssefeld [2]) machte Angaben über eine *Schüttelmaschine* für die Analyse von *Superphosphaten.*

H. Fuchs [3]) schrieb über den Gebrauch des *Pendels* als *Waage.*

V. Serrin [4]) construirte eine *Präcisionswaage* für schnelle Wägungen.

Geiger [5]) hat eine *Waage* mit Luftdämpfung beschrieben.

A. Collot fils [6]) erfand einen *Projectionsapparat* für *Präcisionswaagen.*

A. Gawalowski [7]) fertigt *Normalgewichte* für feinste chemische und physikalische *Wägungen* aus einer *Legirung* von Aluminium, Gold, Silber und Platin im Verhältnisse von 80:8:2,5:4 an.

C. Mangold [8]) beschrieb neue *Wägefläschchen.*

Derselbe [9]) gab eine *Vorrichtung* zum *Abwägen* von *Oelen* oder anderen *consistenten Flüssigkeiten* an.

R. Hefelmann [10]) hat gleichfalls eine *Vorrichtung* zum Abwägen von *Oelen* ersonnen.

F. Soxhlet [11]) beschrieb einen *Trockenapparat (Trockenschrank)* für Laboratorien.

T. M. Chatard [12]) beschrieb einen *Apparat* zur Bestimmung des *Wassers* in *Mineralien.*

A. Kalecsinsky [13]) beschrieb einen *Apparat* zum *Abdampfen* leicht *entzündlicher Flüssigkeiten.*

H. Lalo [14]) ersann einen *Apparat*, um die Ursachen der *Zuckerverluste* beim Verdampfen und Verkochen der *Zuckersäfte* im Vacuumapparate der Zuckerfabriken festzustellen.

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 297. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 43. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 15, 160. — [4]) Compt. rend. 112, 1299. — [5]) Chemikerzeitung 1891, 476. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 6, 98; Compt. rend. 112, 99. — [7]) Chem. Centr. 1891b, 97. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 441. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 303. — [10]) Chemikerzeit. 1891, 989. — [11]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 363. — [12]) Am. Chem. J. 13, 110. — [13]) Chem. Centr. 1891a, 300. — [14]) Daselbst, S. 764.

A. Verneuil[1]) berichtete über eine automatische *Quecksilberluftpumpe.*

A. Raps[2]) gab eine Vorrichtung an zum selbstthätigen Betriebe von *Quecksilberluftpumpen.*

H. L. Wells[3]) beschrieb eine *automatische* Sprengel'sche *Quecksilberluftpumpe.*

K. Prytz[4]) construirte eine intermittirend wirkende *Quecksilberluftpumpe.*

M. Stuhl[5]) hat eine *Quecksilberluftpumpe* und eine *Wasserstrahlluftpumpe* beschrieben.

Derselbe[6]) berichtete über eine *Wasserstrahlluftpumpe.*

A. Kalecsinsky[7]) besprach *luftdichte Verbindungen* für *Vacuumapparate.*

Ein *Apparat* zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes fester Körper* ist beschrieben worden[8]).

T. Voeller[9]) construirte ein verbessertes *Pyknometer.*

A. Gawalowski[10]) behandelte das Geraderichten des *Platindrahtes* bei der Mohr-Westphal'schen *Waage.*

J. W. Brühl[11]) gab einen *Apparat* an zur Bestimmung des specifischen Gewichtes *zähflüssiger Substanzen.* — Auch C. Scheibler[12]) hat über diesen Gegenstand geschrieben.

S. Makarow[13]) schrieb über *Aräometercorrectionen.*

J. Schütz[14]) beschrieb unter dem Namen „*Aräosaccharimeter*“ einen zur bequemen Bestimmung des *Zuckergehaltes*, sowie des specifischen Gewichtes *diabetischer Harne* dienenden *Apparat.*

Fritsch-Kreidl[15]) beschrieb ein *Aräopyknometer* zur schnellen Ermittelung der *Saccharose*procente im *Rübensafte* und des specifischen Gewichtes der *Melasse.*

R. Frühling und J. Schulz[16]) beschrieben einen von

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 748. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 99; Ann. Phys. [2] 43, 629. — [3]) Ber. 1891, 1037; Sill. Am. J. [3] 41, 390. — [4]) Ann. Phys. [2] 42, 191. — [5]) Ber. 1891, 147, 2542. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 449. — [7]) Chem. Centr. 1891a, 301. — [8]) Dingl. pol. J. 280, 151. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 401. — [10]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 210. — [11]) Ber. 1891, 182, 2455. — [12]) Daselbst, S. 337. — [13]) Ann. Phys. Beibl. 15, 731. — [14]) Chem. Centr. 1891b, 770. — [15]) Daselbst, S. 907. — [16]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 142.

Winter-Samarang angegebenen *Cylinder* mit Ueberlaufgefäfs für die aräometrische Untersuchung von *Flüssigkeiten.* — A. Gawalowski[1]) tadelte diesen *Cylinder* und gab ihm eine veränderte Form.

Ch. Dufour[2]) schrieb über das *Hypsothermometer* von Walferdin.

W. J. Waggener[3]) schrieb über *Quecksilberbarometer.*

P. Czérmak[4]) besprach die *Temperaturcorrection* bei *Heberbarometern.*

C. G. Moor[5]) hat einen einfachen *Apparat* zur *Gasentwickelung* beschrieben.

R. Ulbricht und O. Förster[6]) haben einen *Apparat* zur constanten Entwickelung von *Gasen* beschrieben.

Von Eichhorn[7]) ist ein *Universalgasometer* beschrieben worden.

Derselbe[8]) ersann ein *Universalgasometer*, welches auch als *Gebläse*, *Druck-* und *Saugpumpe* dienen kann.

A. Gawalowski[9]) ersann ein *Gestell* zum Halten von *Absorptions-*, *Wasch-* und *Trockenröhrensystemen.*

Ein einfacher *Apparat* zur Bestimmung der *Kohlensäure* wurde von Greiner und Friedrichs[10]) beschrieben und später[11]) verbessert.

O. Vogel[12]) hat den *Apparat* von Wiborgh[13]) zur Bestimmung der *Kohlensäure* modificirt.

Auch Friedrichs[14]) gab einen *Apparat* zur Bestimmung der *Kohlensäure* an.

A. Delisle[15]) gab einen neuen *Kaliapparat* an.

H. Seger und J. Aron[16]) beschrieben einen *Apparat* zur schnellen Bestimmung der *Kohlensäure* in *Rauchgasen.*

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 375. — 2) Arch. ph. nat. [3] 26, 480 (Ausz.). — 3) Sill. Am. J. [3] 42, 387. — 4) Ann. Phys. Beibl. 15, 537. — 5) Chem. News 64, 220. — 6) Chemikerzeit. 1891, 563. — 7) Ann. Phys. Beibl. 15, 140. — 8) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 446. — 9) Daselbst, S. 581. — 10) Daselbst, S. 18. — 11) Daselbst, S. 209. — 12) Chem. Centr. 1891 b, 223. — 13) Daselbst 1887, 968. — 14) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 80. — 15) Ber. 1891, 271; Dingl. pol. J. 279, 167. — 16) Chem. Centr. 1891 b, 603.

H. Trautzsch[1]) beschrieb einen von H. Wolpert in Nürnberg construirten *Luftprüfer*, welcher zur Beurtheilung des Gehaltes der *Luft* an *Kohlensäure* dienen soll.

O. Schulz[2]) gab einen *Apparat* an zur Bestimmung der *Kohlensäure* in der Zimmer*luft*.

R. Namias[3]) beschrieb einen automatisch functionirenden *Apparat* für *Gasanalysen*.

G. Lunge[4]) hebt hervor, dafs F. R. Japp's[5]) *Gravivolumeter* nur eine geringfügige Abänderung Seines[6]) eigenen Gasvolumeters sei, welches auch Japp selbst gesagt habe. Der modificirte Apparat wird abfällig kritisirt. — Auch weil die Bezeichnung „Gravivolumeter" schon einem anderen Apparate[7]) zukommt, darf sie nach G. Lunge[8]) nicht dem *Gasvolumeter* beigelegt werden. — Derselbe[9]) hat über die zweckmäfsigste Form des *Gasvolumeters* geschrieben. — Letzteres ist von J. A. Müller[10]) modificirt worden. — G. Lunge[11]) machte ferner Bemerkungen zur *gasvolumetrischen Analyse*. Er beschrieb *Klammern* zum Einspannen der Röhren Seines *Gasvolumeters*. Letzteres kann auch als *Barometer* dienen. Er wendet sich schliefslich gegen Baumann's[12]) Kritik der gasvolumetrischen Methoden und kritisirt des Letzteren Verfahren.

G. Lunge[13]) hat ein *Einstellungslineal* für *gasvolumetrische Arbeiten* ersonnen.

W. Thörner[14]) construirte einen *Universalapparat* zur Ausführung der Analysen von *Industriegasen*: *Leuchtgas*, *Generatorgas* u. s. w.

O. Binder[15]) stellte einen *Apparat* zusammen zur Untersuchung von *Rauchgasen*.

E. Sauer[16]) schrieb über *Laboratoriumsutensilien*, und zwar

---

[1]) Chem. Centr. 1891b, 98. — [2]) Daselbst, S. 726. — [3]) Dingl. pol. J. 281, 45. — [4]) Ber. 1891, 1656. — [5]) Chem. Soc. J. 59, 894. — [6]) JB. f. 1890, 2444, 2605. — [7]) JB. f. 1879, 1084. — [8]) Ber. 1891, 3491. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 410. — [10]) Ann. chim. phys. [6] 24, 570. — [11]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 197. — [12]) Dieser JB., S. 2391. — [13]) Ber. 1891, 3948. — [14]) Chemikerzeit. 1891, 767. — [15]) Daselbst, S. 617. — [16]) Daselbst, S. 916, 1793.

über *Spritzflaschen*, *Krystallisirschalen*, über *Platten* und eine *Universalklemme* zum Bunsen'schen *Stativ*, ferner über Trichterhalter an *Filtrirgestellen*, ein kleines *Stativ* für *Glühoperationen* und *Löthrohrarbeiten*, endlich über ein Gasofen-*Luftbad*.

M. Kretzschmar[1]) empfahl die Anwendung von *Luft*- und *Wasserbädern* aus Thon. Ferner beschrieb Er eine *Spritzflasche* für heifse Flüssigkeiten. Endlich sprach Er von der Bestimmung des *Ammoniaks*, sowie von der Ermittelung des Gehaltes der *rohen Salzsäure* an *Arsen*.

W. P. Rix[2]) berichtete über die Anwendung von *Steingut* zu *Apparaten* für die chemische Industrie.

Kreidl-Fritsch[3]) construirte automatische *Apparate* für die Untersuchung von *Saturations*- und *Rauchgasen*.

C. A. Lobry de Bruyn[4]) beschrieb einen *Apparat* zur indirecten Bestimmung der *Tensionen* von *Dampf*.

Es ist ein *Grubengasindicator* beschrieben worden[5]).

P. Bayard[6]) ersann einen *Apparat* zur Meldung, H. Le Chatelier[7]) einen solchen zur Bestimmung *schlagender Wetter*.

A. Lübbert[8]) beschrieb einen *Apparat* zur Darstellung von *Ozon* in Vorlesungen.

O. Fröhlich[9]) hat über eine *Röhre* zur Darstellung des *Ozons*, sowie über die Verwendung des letzteren berichtet.

F. Konther[10]) gab einen neuen *Saugheber* an.

F. Stark[11]) liefs sich einen *Apparat* patentiren zum Entnehmen von *Flüssigkeiten* aus *Ballons*, *Fässern* u. s. w.

J. Ch. Efsner[12]) ersann einen *Heber* für warme oder Gase resp. Dämpfe entwickelnde Flüssigkeiten.

H. Wilde[13]) brachte Abbildungen und Beschreibungen von Laboratoriumsapparaten, welche beim Arbeiten mit der *Filterpresse* zur Verwendung gelangen sollen. Ferner gab Er *Vorrichtungen* zur Absorption von *Gasen* an.

---

1) Chemikerzeit. 1891, 299. — 2) Chem. Soc. Ind. J. 10, 417. — 3) Chem. Centr. 1891b, 885, 886. — 4) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 132. — 5) Chemikerzeit. 1891, 916. — 6) Ann. min. [8] 19, 379. — 7) Daselbst, S. 388. — 8) Chem. Centr. 1891b, 787. — 9) Daselbst, S. 523. — 10) Chemikerzeit. 1891, 1126. — 11) Daselbst, S. 1447. — 12) Bull. soc. chim. [3] 6, 19. — 13) Chemikerzeit. 1891, 445.

P. G. Unna[1]) beschrieb einen durch Dampf heizbaren *Filtrirapparat.*

J. A. Forret[2]) beschrieb einen *Apparat* zum Auswaschen leicht oxydirbarer *Niederschläge.*

H. Nordtmeyer[3]) benutzt zur Klärung und Sterilisirung von *Wasser* ein *Filter* aus gebrannter Infusorienerde (Kieselguhr).

V. Dvořàk[4]) beschrieb eine *Pipette* zum Aufsaugen von *Quecksilber.*

P. N. Raikow[5]) hat *Apparate* für Laboratorien beschrieben, nämlich eine *Wanne* zum Auffangen von *Gasen*, einen verbesserten Kipp'schen Apparat zur *Gasentwickelung* und neue Formen von *Büretten.*

C. Elschner[6]) bemerkt zu den vorstehenden Angaben Raikow's, dafs man sich aus jeder Quetschhahnbürette eine solche *Bürette* herstellen könne. — J. Biel[7]) beurtheilt die von Elschner vorgeschlagene *Bürette* in abfälligem Sinne.

Auch W. Schmitz-Dumont[8]) hat eine neue *Bürette* angegeben.

H. Cron[9]) beschrieb eine *Bürette* zum selbstthätigen Abmessen von *Flüssigkeiten.*

D. Carnegie[10]) besprach das *Calibriren der Büretten.*

Dannbacher[11]) gab einen *Verschlufs* für *Büretten* an.

W. Rey[12]) gab einen *Bürettenschwimmer* für undurchsichtige Flüssigkeiten an.

K. Ulsch und Th. Ganzenmüller[13]) machte Mittheilungen über ein *Luftthermometer.*

Ch. E. Guillaume[14]) behandelte die Empfindlichkeit der *Thermometer*, sowie die Probleme des herausragenden Quecksilberfadens.

Die Chemiker-Zeitung[15]) wendet sich gegen die *Thermometerscala* von F. Salomon[16]).

---

[1]) Chem. Centr. 1891b, 738. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 225. — [3]) Chem. Centr. 1891a, 932. — [4]) Daselbst 1891b, 645. — [5]) Chemikerzeit. 1891, 117, 147, 882. — [6]) Daselbst, S. 917. — [7]) Daselbst, S. 1130. — [8]) Daselbst, S. 1239. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 402 (Ausz.). — [10]) Chem. News 64, 42. — [11]) Chem. Centr. 1891a, 760. — [12]) Ber. 1891, 2098. — [13]) Ann. Phys. Beibl. 15, 97. — [14]) Daselbst, S. 759, 760. — [15]) Chemikerzeit. 1891, 1157. — [16]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 409.

R. Ebert[1]) beschrieb einen *Apparat* zur Bestimmung von *Schmelzpunkten.*

Finkener's[2]) *Apparat* zur Vergleichung des *Erstarrungspunktes* von *Talgsorten* ist bereits besprochen worden[3]).

J. Gray[4]) gab einen *Apparat* an zur Bestimmung des *Entflammungspunktes schwerer Mineralöle.*

A. Schleiermacher[5]) ersann eine Methode zur Bestimmung des *Siedepunktes* bei Vorliegen kleiner Substanzmengen und beschrieb die dazu erforderlichen *Vorrichtungen.* — Ch. Jones[6]) beansprucht die Priorität für die Angabe des betreffenden *Apparates.*

Greiner und Friedrichs[7]) empfahlen *Apparate* zur *fractionirten Destillation.*

E. Pieszczek[8]) empfahl eine *Vorrichtung* zur Vermeidung des *Siedeverzuges.*

F. Evers[9]) construirte einen *Glaskühler.*

A. Kalecsinsky[10]) zeichnete einen *Apparat* aus Glas zur Herstellung von *destillirtem Wasser.* Des Weiteren beschrieb Er eine *Vorrichtung* zum Aufbewahren solchen Wassers in Laboratorien.

R. Fuefs[11]) construirte einen *Erhitzungsapparat* für das *Reflexgoniometer.*

M. Wolz[12]) schrieb über ein Reagensglas-*Refractoskop* nach Pulfrich.

A. Kalecsinsky[13]) bedient sich zur schnellen Herstellung von *Reagens*lösungen nach bestimmtem specifischem Gewichte kleiner, Wasser oder andere Flüssigkeiten enthaltender Glaskugeln, welche die betreffende Dichte haben.

A. Gawalowski[14]) beschrieb einen Verschlufs für *Reagensflaschen.*

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 76. — [2]) Dingl. pol. J. 279, 120. — [3]) JB. f. 1890, 2606. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 348. — [5]) Ber. 1891, 944. — [6]) Daselbst, S. 2251. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 17. — [8]) Chemikerzeit. 1891, 1126. — [9]) Ber. 1891, 3950. — [10]) Chem. Centr. 1891a, 299. — [11]) Daselbst, S. 522. — [12]) Ann. Phys. Beibl. 15, 103. — [13]) Chem. Centr. 1891a, 300. — [14]) Daselbst, S. 769.

R. Benedict[1]) empfiehlt zum Aufbewahren von *Flufssäure* und *Kieselfluorwasserstoffsäure Flaschen* aus reinem Hartgummi.

A. Maafsen[2]) machte Mittheilungen über ein *Gefäfs* zum Aufbewahren *sterilisirter Flüssigkeiten*.

M. Dahmen[3]) gab einen neuen *Apparat* an zum Giefsen von *Platten* aus *Gelatine* oder *Agar-Agar*.

W. A. Noyes[4]) berichtete von einem einfachen *Apparate*, welcher dazu dienen soll, in Vorlesungen zu zeigen, dafs beim Verbrennen von *Schwefel* die entstehende schweflige Säure denselben Raum einnimmt wie der verbrauchte Sauerstoff.

F. Wiggert[5]) beschrieb einen zur Bestimmung des *Schwefels* im *Eisen* dienenden *Apparat*.

V. Hybinette[6]) hat eine selbstthätige *Spritzflasche* ersonnen.

W. Hempel[7]) gab einen neuen *Exsiccator* an.

J. W. Brühl[8]) hat einen heizbaren *Vacuumexsiccator* beschrieben.

W. Lang[9]) hat ein *Wasserbad* mit constantem Niveau construirt.

Auch G. J. Mürrle[10]) construirte ein *Wasserbad* mit constantem Niveau.

W. Luzi[11]) zeichnete eine Vorrichtung zur Einhaltung eines *constanten Flüssigkeitsniveaus* in *Wasserbädern*, auf *Filtern* u. s. w.

W. Dittmar[12]) läfst *Wasserbäder* aus Porcellan anfertigen.

B. Fischer[13]) wendet bei der toxikologischen Untersuchung von Leichentheilen emaillirte *Wasserbäder* aus Eisen mit ebensolchen Ringen an.

V. Hänig[14]) hat abnehmbare und transportable *Dampfkochapparate* für Laboratorien angegeben.

F. Hugershoff[15]) beschrieb einen *Gaskochofen*.

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 881. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 438. — [3]) Chemikerzeitung 1891, 1493. — [4]) Am. Chem. J. 13, 533. — [5]) Chem. Centr. 1891 b, 218. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 305. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 200. — [8]) Ber. 1891, 2457. — [9]) Chemikerzeit. 1891, 116. — [10]) Chem. Centr. 1891 a, 769. — [11]) Daselbst, S. 905. — [12]) Chemikerzeit. 1891, 1467. — [13]) Daselbst, S. 76; Zeitschr. angew. Chem. 1891, 80. — [14]) Chemikerzeit. 1891, 1023. — [15]) Chem. Centr. 1891 b, 738.

R. L. Whiteley[1]) beschrieb ein *Oelbad* für Laboratoriumszwecke.

O. Henzold[2]) hat den Soxhlet'schen *Extractionsapparat* (JB. f. 1881, 1224 f.) modificirt.

F. T. Willard und G. H. Failyer[3]) ersannen einen neuen *Heber-Extractionsapparat* aus Glas.

Friedrichs[4]) beschrieb einen *Extractionsapparat.*

W. L. Gadd und S. Lees[5]) beschrieben in einer Notiz zur Bestimmung des *Fettes* eine einfache *Vorrichtung*, deren Zweck es ist, zu verhüten, dafs sehr feine Pulver bei der Extrahirung im Soxhlet'schen *Apparate* (oben) durch den abfliefsenden Aether aufgerührt werden, wodurch trübe Auszüge sich ergeben würden.

M. Kühn[6]) hat einen *Apparat* zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* angegeben, sowie die Ausführung der Untersuchung beschrieben.

E. Molinari[7]) hat einen *Scheide-* und *Ausschüttelapparat* für die Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* beschrieben.

A. Pfungst[8]) nahm ein weiteres[9]) Patent auf den Verschlufs an geschweifsten *Einschmelzröhren.*

C. Meifsner's[10]) modificirter *Bunsenbrenner* wurde im vorigen Jahre erwähnt[11]).

G. P. Drofsbach[12]) beschrieb einen *Knallgasbrenner* zu Beleuchtungszwecken, sowie die Herstellung der für denselben erforderlichen *Zirkonstifte.*

M. T. Lecco[13]) schrieb über *Spirituslampen* aus Glas.

G. Barthel[14]) construirte neue[15]) *Spiritus-* und *Benzinbrenner.*

F. Hugershoff[16]) gab eine neue *Spiritusgebläselampe* an.

Auch W. Herbst[17]) construirte eine *Spiritusgebläselampe.*

Paquelin[18]) erfand ein *Löthrohr* für Petroleumlampen.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 521. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1891, 15. — [3]) Chem. News 64, 194. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 51. — [5]) Chem. News 63, 86. — [6]) Chem. Centr. 1891b, 232. — [7]) Ber. 1891, 2204. — [8]) Daselbst (Ausz.), S. 981 (Pat. 56 818). — [9]) JB. f. 1890, 2611. — [10]) Dingl. pol. J. 279, 96. — [11]) JB. f. 1890, 2611. — [12]) Chemikerzeit. 1891, 328. — [13]) Daselbst, S. 800. — [14]) Daselbst, S. 1447. — [15]) JB. f. 1890, 2611. — [16]) Chemikerzeit. 1891, 1494; Chem. Centr. 1891b, 641. — [17]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 598. — [18]) Compt. rend. 113, 303.

H. Pemberton[1]) berichtete über einen *Apparat* (Schiefsofen) zum Erhitzen von Substanzen in *Glasröhren* unter Druck.

R. Muencke[2]) hat Aenderungen am Glaser'schen[3]) *Verbrennungsofen* für die organische *Elementaranalyse* angebracht.

H. N. Warren[4]) berichtete in einer „Verbesserungen bei chemischen Manipulationen" überschriebenen Arbeit über die Herstellung von *Tiegeln* aus Platin, Gold und Silber, sowie von mit Kupfer überzogenen *Flaschen*.

A. Rossel[5]) construirte ein gläsernes *Ebullioskop* zur Bestimmung des *Alkohols* in *Wein*, *Liqueuren* u. s. w. ohne Destillation.

G. Papasogli[6]) berichtete über ein neues *Colorimeter* und über Methoden zur Bestimmung der *Farbenintensität* der *Weine*.

---

[1]) Chem. News 63, 232. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1639. — [3]) JB. f. 1870, 1065. — [4]) Chem. News 64, 146. — [5]) Chem. Centr. 1891a, 845. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 561.

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen.

C. J. Hanssen[1]) hat zur Erzielung *internationaler Mafse und Gewichte* vorgeschlagen, den englischen Fufs um $^1/_{2500}$ seiner gegenwärtigen Länge zu verlängern, wodurch die englischen Mafse und Gewichte in ein Decimalsystem gebracht werden können. Während der gegenwärtige Cubikfufs nur 436971,78 grains von destillirtem Wasser entspricht, würde der neue Standardcubikfufs gerade 1000 Unzen (437,500 grains) von destillirtem Wasser von 4° enthalten; 16 Cubikfufs würden entsprechen 100 Gallonen (genannt Hektogallon), und 1 Hektogallon destillirten Wassers würde wiegen 1000 Pfund. Betreffs der übrigen Details des Vorschlages mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

G. Weifsmann[2]) erhielt einen guten *Kernsand für Giefsereizwecke* durch Mischen von 80 Thln. grobkörnigem Sand aus Fischl (Tirol), 5 Thln. Thon von der Pertisau (Achensee), 5 Thln. Coakspulver (Gascoaks) und 10 Thln. Fichtenharz, sowie Trocknen und Glühen der Masse. Der Sand hatte folgende Zusammensetzung: 94,10 Proc. Kieselsäure, 2,50 Proc. Eisenoxydul + Eisenoxyd, 1,39 Proc. Thonerde, 0,22 Proc. Manganoxydul, 2,20 Proc. Glühverlust. Der Thon war fett, bindend und plastisch; seine Zusammensetzung war: 38,50 Proc. Thonerde, 30,15 Proc. Kieselsäure + Sand, 7,95 Proc. Eisenoxydul + Eisenoxyd, 1,12 Proc. Manganoxydul, 6,34 Proc. Kalk, 3,21 Proc. Magnesia, 13,41 Proc. Glühverlust.

---

[1]) Chem. News 63, 215. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 43.

W. Borchers[1]) hielt einen Vortrag über die *Rolle der organischen Chemie in der Elektrometallurgie*, in welchem Er auf die Wichtigkeit der Gegenwart organischer Verbindungen hinwies, und die Nützlichkeit der aus der sogenannten flüssigen Carbolsäure zu erhaltenden Kresolsulfosäuren für den vorliegenden Zweck hervorhob.

L. Grabau[2]) hat bei der *Darstellung von Natrium durch Elektrolyse* des feuerflüssigen Chlornatriums die Bildung des Natriumsubchlorides dadurch vermieden, dafs Er dem Kochsalz eine äquivalente Menge Chlorkalium und auf je 3 Mol. der gemischten Alkalichloride 1 Mol. Erdalkalichlorid (Chlorcalcium, Chlorstrontium oder Chlorbaryum) zusetzte. Ein solches Dreisalzgemisch schmilzt noch unter Dunkelrothgluth. Ist die Temperatur nicht zu hoch, so entsteht dann bei der Elektrolyse des Gemisches 95 Proc. der dem Faraday'schen Gesetze entsprechenden Metallmenge. Das gewonnene Natrium enthält nur 3 Proc. Kalium, jedoch kein Erdalkalimetall.

H. N. Warren[3]) schlug vor, um gewisse Uebelstände bei der *Destillation von Natrium* zu vermeiden, bei der Herstellung des Metalles dem Natriumtartrat etwas Kaliumtartrat beizumengen. Aus der entstehenden flüssigen Legirung destillirt zunächst metallisches Kalium ab und es bleibt ein Rückstand von Natrium, welcher 5 bis 6 Proc. Kalium enthält. Dieses kaliumhaltige Natrium ist viel energischer in seiner Wirkung als reines Natrium; wird es auf Wasser geworfen, so fängt es sofort Feuer und verbrennt mit gelber Flamme.

A. Minet[4]) hat Sein Verfahren der Elektrolyse von Aluminiumverbindungen[5]) dazu benutzt, *Eisen*, *Ferrosilicium*, *Siliciumaluminium* (eisenhaltiges) und *Aluminium* (siliciumhaltiges und natriumhaltiges) *durch Elektrolyse* zu gewinnen. Zu diesem Zwecke hat Er ein eisenhaltiges Gemisch von 60 Thln. Kochsalz, 30 Thln. Fluoraluminium-Fluornatrium, 5 Thln. Thonerde und

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 596. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 421 (D. R.-P. 56 230). — [3]) Chem. News 64, 239. — [4]) Compt. rend. 112, 1215. — [5]) JB. f. 1890, 344, 2623.

5 Thln. Kieselsäure bei 850° der fractionirten Elektrolyse unterworfen. — Bei der gleichen Behandlung von *Borverbindungen* werden voraussichtlich Bor-Aluminiumlegirungen entstehen.

J. H. J. Dagger[1]) beschrieb die *Herstellung von Aluminium* und besprach den industriellen Werth dieses Metalles.

A. Minet[2]) hat Seine Versuche[3]) über die *Gewinnung von Aluminium* aus geschmolzenem Fluoraluminium durch Elektrolyse fortgesetzt und nunmehr einen verbesserten *Apparat* (mit Kohle ausgefütterten Eisentiegel) verwendet, wodurch es Ihm gelang, 32 g Metall bei einem Energieverbrauch von einer Pferdekraft pro Stunde zu gewinnen.

E. Wolfbauer[4]) empfahl zur *Herstellung der Thonerdekohle* für die *Aluminium- und Aluminiumchlorid*fabrikation eine Lösung von Thonerdesulfat in dem dritten Theile Wasser bei 100° mit feingepulverter Holzkohle (ungefähr ein Drittel vom Gewichte des Sulfates oder mehr) zu mischen, die Mischung bei 70° zu trocknen und dann in einer Retorte bei Kirschrothgluth zu glühen. Das entweichende Schwefeldioxyd wird auf befeuchtete thonerdehaltige Materialien geleitet, welche dann an der Luft liegend sulfatisirt werden.

Ichon[5]) beschrieb Grabau's Verfahren[6]) bei der *Darstellung von Aluminium.* Danach wird zunächst *Aluminiumfluorür* durch Umsetzung einer Thonerdesulfatlösung mit pulverförmigem, reinem Flufsspath bei 60°, und zwar in Form der *Doppelverbindung* [$Al_2(F_4SO_4)$] gewonnen. Die wässerige Lösung dieses Fluorsulfates wird dann mittelst Blutlaugensalz vom Eisen befreit, filtrirt und eingedampft. Der eingedickten Masse wird nun so viel feingepulverter, natürlicher Kryolith (oder künstlicher, von einer vorangegangenen Operation) zugesetzt, dafs das Natrium des Kryoliths gerade hinreicht, die vorhandene Schwefelsäure zu binden. Das Gemenge wird bei 150° getrocknet, zerschlagen und in einem gufseisernen Tiegel mit eisen- wie siliciumfreiem Futter auf Dunkelrothgluth

---

1) Chem. Soc. Ind. J. 10, 432. — 2) Compt rend. 112, 231. — 3) JB. f. 1890, 2623. — 4) Chemikerzeit. 1891, 846. — 5) Chem. Centr. 1891a, 169. — 6) Vgl. JB. f. 1887, 2496; f. 1889, 2609.

erhitzt. Die Schmelze ist danach mit Wasser auszulaugen, der Rückstand (85 Proc.) zu pressen und zu trocknen. Die Reduction des Aluminiumfluorürs erfolgt in einem innen mit einer Kryolithschicht bedeckten gufseisernen Gefäfse mit so viel Natrium, dafs nur die Hälfte des Fluorürs reducirt wird und daneben künstlicher Kryolith sich bildet, welcher wieder in den Procefs eingeführt wird. Das mittelst natürlichem Kryolith gewonnene Aluminium ist nicht so rein wie jenes unter Verwendung von künstlichem Kryolith bereitete. Das verwendete Natrium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Steinsalz dargestellt.

Nach R. E. Green [1]) sollen *Aluminium* oder dessen *Legirungen* gewonnen werden, indem man Aluminiumfluorid oder dessen Alkalifluoriddoppelsalze im Gemisch mit Kieselsäure oder Alkalisilicaten unter einem eventuellen Zusatze von Metallen und gepulverter Kohle in einem Strom von Kohlenwasserstoffen behandelt: $2(Al_2Fl_6 . 6 NaFl) + 4 SiO_2 + 16 H = 2 Al_2 + 4 Na + 4 (SiFl_4 . 2 NaFl) + 8 H_2O$.

An unten angegebener Stelle [2]) wurden die Vorsichtsmafsregeln besprochen, welche beim *Schmelzen von Aluminium und seinen Legirungen* einzuhalten sind. Danach kann Aluminium ganz gut in Thon- oder Eisentiegeln geschmolzen werden, ohne wesentlich verunreinigt zu werden. Am besten geschieht jedoch das Schmelzen in den von der Fabrik Neuhausen gelieferten, mit Theer- und einem indifferenten Oxyde ausgefütterten Tiegeln. Aluminium erfordert in Folge seiner hohen specifischen Wärme und latenten Schmelzwärme viel Zeit und Wärme zum Schmelzen; aus demselben Grunde mufs überhitztes Aluminium lange stehen, bis es auf die richtige Giefstemperatur abgekühlt ist.

R. A. Hadfield [3]) hielt einen Vortrag über *Aluminiumstahl*. Durch Schmelzen von gutem Schmiedeeisen im Tiegel unter Zusatz von Aluminium konnte unter Entwickelung von Licht und Wärme der Stahl hergestellt werden. Das Studium desselben hat ergeben, dafs seine Eigenschaften durch den Aluminium-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 339 (D. R.-P. 54133). — [2]) Chem. Centr. 1891a, 383. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 117 (Ausz.).

gehalt nahezu in derselben Weise beeinflufst werden, wie von Silicium [1]). Die Elasticitätsgrenze zeigt bei geringen Procentgehalten keine Verschiedenheit; bei höherem Gehalte gewinnt das Silicium einen unbedeutenden Vorsprung. Das Gleiche ist in Bezug auf Zerreifsfestigkeit der Fall; die Dehnung und Querschnittsverminderung zeigt nur ganz geringfügige Unterschiede. Aufserdem bewirken Aluminium und Silicium gesunde Blöcke, vergröfsern die Eisenkrystalle, so dafs der Bruch durch das Anlassen kaum beeinflufst wird, und verringern die Flüssigkeit des Metalles bei höherem Procentsatze. Weder Aluminium noch Silicium vermag dem Stahle Härtbarkeit zu geben. Die Schmiedbarkeit der Legirungen hört etwa bei gleichem Procentsatz auf; auch ihre Schweifsbarkeit ist sehr gering. Der Aluminiumstahl verträgt jedoch im gegossenen Zustande einen höheren Zusatz als Siliciumstahl, ehe er brüchig wird; es scheint aber das Schmieden diesen Unterschied auszugleichen. Auch scheint Siliciumstahl rothbrüchig zu sein. Wird Aluminium dem *Spiegeleisen* zugesetzt, so wird ein Theil des gebundenen Kohlenstoffes in Graphit verwandelt: der Spiegelbruch verschwindet und das Metall gewinnt das Ansehen von gewöhnlichem, grauem Roheisen Nr. III.

L. Petit-Devaucelle [2]) erhielt *Aluminiumlegirungen* durch Zusammenschmelzen von *Schwefelaluminium* mit einer aus zwei Metallen bestehenden Legirung. So wird *Aluminiumbronze* gewonnen durch Verschmelzen von Schwefelaluminium mit einer *Zink-Kupfer*legirung, wobei Schwefelzink sich bildet.

Nach der Pittsburg-Reduction-Company [3]) soll eine *Legirung aus Aluminium und Titan* (unter 10 Proc.) eine beträchtliche Härte besitzen, und zwar namentlich im gewalzten oder sonst bearbeiteten Zustande, während sie als Gufsstück nicht so hart ist. Die aus dieser Legirung erzeugten Schneidewerkzeuge sollen fast ebenso gut wie die Stahlwerkzeuge sein.

Einem längeren Berichte in Dingler's Journal [4]) über *Neuerun-*

[1]) Vgl. JB. f. 1889, 2616. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 339 (D. R.-P. 54 132). — [3]) Dingl. pol. J. 282, 72. — [4]) Daselbst 281, 81, 110.

gen im Metallhüttenwesen und in der chemischen Metallbearbeitung konnte Nachstehendes entnommen werden. G. Nahnsen hat Untersuchungen über die Wirkung der *Abkühlung zinksalzhaltiger Elektrolyte* angestellt, welche ergaben, dafs die anwendbaren Stromdichten von den Temperaturen der Elektrolyte abhängig sind, und dafs hierbei verschiedene Salze und verschiedene Concentrationen nur einen geringen Einflufs ausüben. — A. E. und A. G. Haswell versahen *Eisen mit* einer schwarzen *rostschützenden Patina* von *Molybdänsesquioxyd*, indem Sie die gut gereinigten Gegenstände als Kathoden in ein elektrolytisches Bad, bestehend aus einer Lösung von 1 Gew.-Thl. molybdänsaurem Ammon und 10 bis 20 Gew.-Thln. Ammoniumnitrat in 1000 Gew.-Thln. Wasser, einlegten; für das Verfahren soll ein Strom von 0,2 bis 0,3 Ampère für 1 qdcm ausreichend sein. Zum Ueberziehen von Gegenständen aus Eisen und Stahl mit Bleisuperoxyd wird bei gleicher Stromstärke ein Bad von 0,8 Thln. Bleinitrat, 2 Thln. Ammoniumnitrat und 100 Thln. Wasser benutzt und die Gegenstände in dasselbe als Anoden eingehängt. — M. J. Berg hat ein Verfahren zur continuirlichen *Darstellung von Aluminium auf elektrolytischem Wege* vorgeschlagen, welches im Wesentlichen darin besteht, dafs der nach Mafsgabe des Verbrauches zu erneuernden Mischung einer thonerdehaltigen Verbindung und Kohle, welche der Wirkung eines elektrischen Stromes von geringer Spannung und hoher Intensität ausgesetzt wird, Alkalinitrate, beziehungsweise Alkalisulfide zugesetzt werden, um durch letztere die das ausgeschiedene Aluminium verunreinigenden Metalle (Silicium, Eisen) zu verbrennen, beziehungsweise in die Schwefelverbindungen überzuführen und dann zu verbrennen. — Rietz und Herold haben ein Verfahren zur *elektrolytischen Gewinnung von Aluminium und Magnesium*, sowie *von Legirungen dieser Metalle mit Gold*, *Silber*, *Kupfer* u. s. f. angegeben. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dafs man die Aluminium- beziehungsweise Magnesiumverbindung (Hydroxyd und Carbonat) nach ihrer Lösung mit einer organischen Säure vermischt (oder die Materialien direct in der organischen Säure auflöst), darauf die Lösung mit Stärkemehl oder Gummi versetzt,

diese Materialien zu Zucker verkocht, und endlich die durch Alkalisalze neutralisirte *Aluminiumzucker*verbindung der Elektrolyse unterwirft. Zur Erzeugung von Legirungen setzt man dem Elektrolyten Gold-, Silber- oder Kupfercyanürlösung hinzu, wobei man als Anode stets dasjenige Metall wählt, mit welchem das Aluminium legirt werden soll. — T. Lange und B. Kosmann gewannen *aus Sulfitlösungen auf elektrolytischem Wege* gleichzeitig *metallisches Zink und Schwefelsäure.* Die hierzu nöthige Lösung von Zinksulfit wird erhalten durch Einleiten von Röstgasen in ein rotirendes Gefäfs, in welchem geröstete Zinkerze mit Wasser angerührt werden. — A. W. Sloet van Oldruitenborgh empfahl zur *Herstellung von Aluminium* die Reduction der natürlichen oder künstlichen Sauerstoffverbindungen dieses Metalles mittelst Zink im flüssigen Zustande. Um zu diesem Zwecke die geglühten und zerkleinerten Thonerdeverbindungen zusammenzubacken, werden sie mit 10 bis 30 Proc. ihres Gewichtes an Alkali- oder Erdalkalisulfaten oder -carbonaten gemischt. — C. A. Faure hat zur *Herstellung von Ferroaluminium* und ähnlicher Legirungen vorgeschlagen, dampfförmige Chloride (des Eisens, Nickels, Kobalts, Antimons, Kupfers, Wismuths und Arsens) über eine auf Rothgluth gebrachte Mischung von Thonerde und Kohle zu leiten und die von hier abgehenden Dämpfe über Eisen- oder andere Metallspäne zu führen. Die schliefslich austretenden Chlorüre werden durch einen Luftstrom wieder oxydirt. — L. Dienett schlug als Ersatz für *Neusilber* folgende *Legirung* vor: 4,0 Kupfer, 2,5 Zink, 0,75 Blei, 0,50 Nickel, 0,125 Zinn. — E. Lanz-Girod benutzte Mischungen von Goldlegirungen mit einem Flufsmittel (Mennige und Borax) und Lavendelöl zur *Verzierung von oxydirten Stahl- und Metallwaaren.* Die aufgetragene Mischung mufs nach dem Trocknen vorsichtig eingebrannt werden. — Zur *Herstellung eines leitenden Ueberzuges auf Nichtleitern* vor der Galvanisirung empfahl R. Palk, die Gegenstände mit schwachen Lösungen von Collodium, Leim, Albumin oder Lack zu überziehen, in welchen reducirbare Silbersalze gelöst sind. Die so präparirten Gegenstände werden dann in ein Reducirbad (Eisenoxydul, Pyrogallussäure, Hydrochinon) gebracht,

worauf sofort ein feiner, festhaftender Niederschlag von Silber auf dem Gegenstande entsteht. — Nach „The Great Western Aluminium Smelting and Refining Company incorporated in Denver“ sollen die geschmolzenen Fluoride des *Aluminiums* auf ein Bad von geschmolzenem, reinem Aluminium gebracht und soll danach deren Reduction durch eine Verbindung von Silicium oder Bor mit Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff oder einem Kohlenwasserstoff vorgenommen werden. — Ein von H. Hussey-Vivian angegebenes Verfahren zur *Gewinnung von reinem Kupfer* besteht im Wesentlichen darin, dafs unreines, fein vertheiltes Kupfer im oxydirten Zustande behufs Entfernung von Arsen und Antimon mit Weinsäure, Essigsäure, Citronensäure oder Oxalsäure ausgelaugt und dann in bekannter Weise reducirt wird. — N. Lebedeff hat Sein Verfahren zur *Gewinnung von Metallen aus ihren Sauerstoffverbindungen* [1]) dahin abgeändert, dafs Er das Einblasen von reducirendem Gas vermindert, dagegen die Eigenschaft des Graphits oder der Retortenkohle, im Glühzustande Gase durchzulassen, ausnutzt. Er gab hierzu einen eigenen Ofen an.

G. Nahnsen [2]) lieferte Beiträge zur *Elektrolyse der Zinksalze*. Bei der Elektrolyse von Zinksulfat fällt das Metall mit geringer Stromdichte schwammig, mit grofser dagegen fest und weifs aus. Die schwammige Form des Zinks rührt nicht von einer Wasserstoffbildung her, sondern letztere ist eine Folge der Bildung des schwammigen Körpers. Wird bei starkem Strome die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so fällt das Zink, trotzdem Wasserstoffbildung eintritt, fest aus. Die Concentration der Lösung ist auf den Ausscheidungszustand des Metalles von keinem grofsen Einflufs, wohl aber ist die Temperatur von grofser Wichtigkeit, indem höhere Temperaturen die Bildung des schwammigen Zustandes begünstigen. Ebenso geben gröfsere Elektroden festere Niederschläge als kleine. Andere Zinksalze zeigen bei der Elektrolyse ähnliche Beziehungen zwischen Temperatur, Stromdichte

[1]) JB. f. 1890, 2622. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 901; Ber. (Ausz.) 1891, 944.

und Beschaffenheit des ausgeschiedenen Metalles; sie haben aber andere Grenzstromdichten und Grenztemperaturen.

G. Krause [1]) hat ein Verfahren zur *Verwerthung des bei den Zinkblende-Röstöfen abfallenden* (reichlich Zink- und Eisenoxydulsulfat enthaltenden) *Flugstaubes* angegeben. Danach laugt man den letzteren mit Wasser aus und fällt die filtrirte Lösung entweder direct mit Soda, wobei zur Verhüttung geeignetes Zinkcarbonat neben Eisenoxydulcarbonat niedergeschlagen und aus der Lösung *Glaubersalz* gewonnen wird; oder man fällt den Auszug aus dem Flugstaub zunächst mit Baryumnitrat, wobei *Blanc fixe* gewonnen wird, und schlägt erst nach Abscheidung des Baryumsulfates das Zink und Eisen mittelst Soda nieder.

E. Jensch [2]) beobachtete einmal das Auftreten von *Cyanzinkverbindungen im Zinkstaub* des Zinkhüttenprocesses, deren Entstehung bisher jedoch unaufgeklärt ist.

J. H. Vogel [3]) beschrieb das Vorkommen und die Verwerthung der *goldhaltigen Antimonerze in Portugal* und stellte Betrachtungen über die Rentabilität der Gewinnung von *Gold* aus diesen Erzen an.

E. Matthey [4]) hat gefunden, dafs bei Seinem Verfahren der *Trennung von Wismuth und Kupfer* [5]) für den Fall, dafs das erstere nur geringe Mengen von letzterem enthält, das Schwefelwismuth mit Vortheil durch geringe Mengen Schwefelnatrium ersetzt werden kann.

L. Bell [6]) hielt einen ausführlichen und sehr interessanten Vortrag über „*das Schmelzen der Eisenerze vom chemischen Standpunkte betrachtet*“, auf welchen indefs hier nur verwiesen werden kann.

Leo [7]) besprach in einem Aufsatze die Vorzüge der *basischen Martinöfen mit Magnesiaausfütterung*. — Derselbe [8]) beschrieb auch eingehend den *Roheisenprocefs im basischen Martinofen*,

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 800 (Pat. 55676). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 201. — [3]) Daselbst, S. 326. — [4]) Chem. News **63**, 30; Lond. R. Soc. Proc. **49**, 78. — [5]) JB. f. 1887, 2522. — [6]) Dingl. pol. J. **280**, 92, 114; Monit. scientif. [4] 5, 241, 374. — [7]) Dingl. pol. J. **280**, 260. — [8]) Daselbst **282**, 13, 41, 81.

wobei Er insbesondere die praktischen Versuche von M. L. Imperatori zu Grunde legte.

An unten angegebener Stelle [1]) wurde das *Adams-Verfahren zur Herstellung von Stahl* beschrieben. Danach wird bei der Erzeugung von Flammofenstahl im gebräuchlichen Erzverfahren das Erz nicht unmittelbar dem geschmolzenen Roheisen hinzugesetzt, sondern erst in Schachtöfen durch Generatorgas reducirt, und der gebildete Eisenschwamm dem Bade zugeführt, wobei auf 1 Thl. Roheisen 2 Thle. Eisenschwamm genommen werden. Dieses Verfahren soll gegenüber dem gewöhnlichen Bessemerprocefs eine Ersparnifs von 21 Proc. bringen. Die Aufnahme von Phosphor hängt bei dieser Methode direct von der Geschwindigkeit und Vollständigkeit ab, mit welcher die Schlacke entfernt wird. Verschiedene Versuche deuten darauf hin, dafs der so gewonnene Stahl mehr Phosphor und Schwefel vertragen kann, als andere Flufsstahlsorten.

Aus einem Berichte über *Hochofenschlacken und deren Verwerthung* in Dingler's Journal [2]) konnte nur Nachstehendes entnommen werden. G. Redgrave hielt einen Vortrag über die *Verwendung*, welche *Hochofenschlacken in England* gegenwärtig finden. — G. C. Bryan [3]) hat *zellig-poröse Schlacke für Bauzwecke* erhalten, indem Er die geschmolzene Schlacke mit Kohle mengte und in die Mischung einen Dampfstrahl trieb. — F. W. Lürmann machte darauf aufmerksam, dafs Emil Langen der Erste war, der die hydraulischen Eigenschaften der *granulirten Hochofenschlacke* festgestellt hat. — P. Gredt suchte die *Bildungstemperaturen der Hochofenschlacken* dadurch zu bestimmen, dafs Er Kieselsäure, Thonerde und Kalk im Verhältnisse eines Singulosilicates mischte, mit Dextrin formte, in Kegelform brachte und dann mit Seger'schen Normalkegeln [4]) verglich. Sodann wurde in der Mischung der Kalk durch steigende Mengen Magnesia ersetzt. Es zeigte sich, dafs die letztere die Schmelztemperatur des Gemenges bis zu einem gewissen Grade erniedrigt,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 55 (Ausz.). — [2]) Dingl. pol. J. 279, 22, 41, 69. — [3]) D. R.-P. 51 342. — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 2088.

während bei den Proben ohne Magnesia mit steigendem Thonerdegehalt und sinkendem Kalkgehalt die Bildungs- und Schmelztemperatur der Schlacke zunächst etwas fiel, dann aber wieder bedeutend stieg. — K. Zulkowski hält noch heute an der Ansicht fest, dafs der *Cement* freien Aetzkalk enthalten müsse. Derselbe hielt einen Vortrag über *„die chemische Constitution der Hochofenschlacken und Cemente“* nach Kosmann's Hydratisationstheorie [1]). — Nach Le Chatelier besitzen die *granulirten Schlacken* mehr disponible Energie, als die krystallisirten; dem entsprechend zeigen diese Schlacken auch bedeutende Unterschiede in der Lösungswärme. Je schneller die Abkühlung der Schlacke erfolgt, um so besser eignet sich dieselbe zur *Cement*erzeugung. Unter dem Mikroskop zeigen Dünnschliffe krystallisirter saurer Schlacken Anhäufungen von länglich, parallel gelagerten Kryställchen. Bei Betrachtung saurer granulirter Schlacken erscheint das Gesichtsfeld bei gekreuzten Nicols dunkel, ein Beweis ziemlich vollständiger Verglasung. — Tetmayer hat eingehende Versuche über die *Zusammensetzung der* für die *Cement*gewinnung geeigneten *Schlacken* angestellt, welche den begünstigenden Einflufs des wachsenden Kalkgehaltes der Schlacke auf die hydraulischen Eigenschaften der Cemente ergaben. Aber auch durch zunehmenden Thonerdegehalt werden die hydraulischen Eigenschaften der Cemente erhöht. Das Rissigwerden der Schlackencemente schreibt Er dem höheren Schwefelgehalt der Schlacken zu. Der Zusatz von hydraulischem Kalk zu Schlackencement scheint keinen besonderen Vortheil zu bieten. Die Schlackencemente enthalten im Allgemeinen mehr Kieselsäure und Thonerde, dagegen weniger Kalk als die Portlandcemente. Schlackencemente bedürfen bei ihrer Anwendung einen hohen Grad von Feuchtigkeit, um ihre volle Festigkeit zu erlangen. Letztere Cemente sind endlich wenig empfindlich gegen Frost und bewahren auch längere Zeit ihre hydraulischen Eigenschaften. — A. D. Elbers hat zur *Entschwefelung der Hochofenschlacke* vorgeschlagen, die flüssige Schlacke in Drehbirnen mit Hülfe verschiedener Stoffe

---

[1]) JB. f. 1887, 427.

zu entschwefeln, wobei die durch die Oxydation des Schwefels erzeugte Wärme zur Flüssighaltung der Schlacke benutzt wird. — T. C. Hutchinson empfahl, die flüssige Schlacke (zur Herstellung von *Schlackencement*) langsam in wenig Wasser fliefsen zu lassen und dieselbe dann noch warm herauszuschöpfen. — Zur *Aufschliefsung der basischen Schlacke* wird dieselbe nach E. Meyer im erhitzten Zustande mit *Kaliumsulfat* oder auch mit Pyrosulfat gemischt.

A. J. Rossi [1]) besprach die *Hochofenschlacken und die Schmelzbarkeit der Silicate*; Er gab Regeln für die Berechnung der Schlacken auf Grund des Sauerstoffverhältnisses von Kieselsäure zur Base (letztere stets durch Kalk ausgedrückt). Im Allgemeinen wird gefolgert, dafs Schlacken mit einem Sauerstoffverhältnifs 4:3 oder 4:4 graue Eisensorten, mit einem Verhältnifs zwischen 4:2 und 4:3 lichtere Abstufungen, und mit einem solchen von 4:2 weifses Eisen liefern; bei einem Verhältnifs 4:6 endlich entsteht graphitisches Eisen.

M. Paulovich [2]) beschrieb die technische *Verwendung der Hochofenschlacken*. Aus diesem Berichte sei nur hervorgehoben, dafs das *Metallic-* oder *Metallpflaster* von Wilkes aus 3 Volumtheilen Schlacke (wovon 2 Thle. sogenannter Rieselschotter und 1 Thl. Rieselsand sind) und 1 Thl. Cement besteht. Vorzüglich eignet sich jedoch die Schlacke zur Erzeugung von *Schlackenziegeln*. Zu diesem Zwecke wird die granulirte Schlacke im Verhältnisse 4:1 mit ungelöschtem Weifskalk vermischt, und die Mischung nach dem Pressen 6 bis 10 Monate lang an der Luft getrocknet. Solche Ziegel nehmen langsam bis zu 12,4 Proc. Wasser auf und eignen sich für Tagmauerwerk oder zu Bauten unter Wasser.

In Dingler's Journal [3]) wurden die Patente besprochen, welche auf das Verfahren der *Rückkohlung flüssigen entkohlten Eisens* durch directe Zuführung der Kohle von Darby und der Actiengesellschaft Phönix in Laar bei Ruhrort genommen wurden [4]).

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 644. — [2]) Daselbst 1891b, 313. — [3]) Dingl. pol. J. 280, 146. — [4]) Vgl. JB. f. 1890, 2639.

F. M. Williams[1]) hat Versuche über die *Haltbarkeit von Eisen und weichem Bessemerstahl gegen chemische Einflüsse* ausgeführt. Er vergrub gleiche glänzende Platten dieser Eisensorten in einem leichten, lehmigen Boden, welcher mit Natriumcarbonat, Natriumnitrat, Ammonium- und Magnesiumchlorid vermengt war. Nach 33 Tagen hatte die Eisenplatte 0,84, die Stahlplatte 0,72 Gewichtsprocente verloren, und nach 61 Tagen betrugen die Verluste 2,06, beziehungsweise 1,79 Proc.

In der Chemikerzeitung[2]) wurden die im Handel vorkommenden *Eisensorten* und deren Classificirung besprochen. Insbesondere wurde auf die grofsen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Eisensorten derselben Classe hingewiesen, und diese Unterschiede durch Analysen erläutert.

De Koninck[3]) besprach eine Arbeit von Prost über die *Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Roheisen* (85,920 Fe, 2,685 gebundenen C, 0,465 Graphit, 2,700 P und 0,915 Si). Es ergab sich aus dieser Arbeit, dafs, auf 100 Thle. Roheisen gerechnet, bei zunehmender Säureconcentration (also bei zunehmender Angriffsenergie auf das Roheisen) der Rückstand 37,947 bis 0,972 Proc. Eisen, 1,047 bis 0,625 Proc. Kohlenstoff und 0,050 bis 0,087 Proc. Wasserstoff enthielt. Vom Phosphor liefsen Säuren von mittlerer Concentration merkwürdiger Weise die gröfsten Mengen im Rückstande. Diese Ergebnisse zwingen zu der Annahme, dafs Roheisen verschiedene Verbindungen enthält, welche in Säure verschieden löslich sind. Die Resultate erklären auch die Thatsache, dafs: 1. Die Menge des Kohlenstoffes im Rückstande abnimmt, dafs aber der Kohlenstoffgehalt desselben mit der Säureconcentration wächst; 2. dafs die Wasserstoffmenge im Rückstande von 100 Thln. wächst, folglich auch der Wasserstoffgehalt des Rückstandes mit der Intensität der Einwirkung der Säure zunimmt. Die Zusammensetzung des Rückstandes von der Einwirkung einer 310 g im Liter enthaltenden Chlorwasserstoffsäure auf 500 g Roheisen fand Prost zu 79,70 Proc. C,

---

[1]) Dingl. pol. J. 282, 72. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1493. — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 438.

10,75 Proc. H und 9,55 Proc. andere Elemente; wären letztere Sauerstoff, so würde eine *Verbindung* $C_{10}H_{16}O_3$ verblieben sein.

F. Osmond[1]) hielt einen Vortrag über *die kritischen Temperaturstadien bei Eisen und Stahl*[2]), in welchem Er die bisher gewonnenen Resultate zusammenstellte. Aus diesem Vortrage seien hier nur die interessanten Schlufssätze angeführt. Danach ordnen sich die Stoffe, deren Wirkung auf Eisen bekannt ist, nach ihrem *Atomvolumen* in zwei Reihen ein. Diejenigen Stoffe, deren Atomvolumen geringer als das des Eisens ist (Kohle, Bor, Nickel, Mangan, Kupfer), verzögern bei der Abkühlung des Metalles unter sonst gleichen Umständen die Veränderung des β-Eisens (hart) in α-Eisen (weich), sowie die Umsetzung der Härtungskohle in Carburetkohle. In Folge dessen streben sie bei gleicher Geschwindigkeit der Abkühlung im abgekühlten Eisen oder Stahl den Gehalt von β-Eisen an und vergröfsern damit seine Härte. Diese Wirkung ist thatsächlich äquivalent mit einer mehr oder minder energischen Härtung. Die Stoffe der zweiten Reihe, deren Atomvolumen gröfser ist als das des Eisens (Chrom, Wolfram, Kiesel, Arsen, Phosphor, Schwefel), befördern dagegen bei der Abkühlung die Veränderung desselben in den normalen Zustand reinen Eisens. Aufserdem machen sie die entgegengesetzten Veränderungen bei der Erhitzung zu mehr oder weniger unvollkommenen, und begünstigen bei der Abkühlung die Verbindung des Eisens mit der Kohle. Sie streben somit, das Eisen auch bei höherer Temperatur im α-Zustande zu erhalten und in Folge dessen noch mehr im abgekühlten Metalle; theoretisch sind sie wie das Ausglühen als eine Quelle der Weichheit und Schmiedbarkeit anzusehen. Erhöhen einzelne dieser Stoffe gleichwohl die absolute Festigkeit und Härte, so ist dies eine Folge ihrer eigenen oder der individuellen Eigenschaften ihrer Verbindungen, nicht aber weil sie den Gehalt an β-Eisen vergröfsern: Sie übernehmen an und für sich die Rolle des Härtungselementes, welches im Kohlenstahl dem β-Eisen vorbehalten ist. Fremde Stoffe mit kleinem Atomvolumen suchen somit herbeizuführen,

---

[1]) Dingl. pol. J. 280, 80, 105. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2635 f.

dafs das Eisen die besondere molekulare Form annehme oder beibehalte, in welcher es selbst sein kleinstes Atomvolumen hat; entgegengesetztes Streben ist den anderen Stoffen mit gröfserem Atomvolumen als Eisen eigen. Diese Sätze stimmen auch mit dem überein, was über die magnetischen Eigenschaften des Eisens bekannt ist.

A. Ledebur[1]) hat neuere Untersuchungen[2]) über den *Kohlenstoffgehalt des Eisens* veröffentlicht. Zunächst betonte Er nochmals, dafs man zwei verschiedene Formen von gebundenem Kohlenstoff im Eisen unterscheiden müsse, nämlich Carbidkohle[3]) und Härtungskohle. Beim Wiedererhitzen des Carbid enthaltenden Eisens zerfällt dieses unter Wärmebindung, indem sich der Kohlenstoff als Härtungskohle in der Hauptmasse des Eisens auflöst. Graues Roheisen enthält neben *Carbid*- und *Härtungskohle* auch noch *Graphit*. In verschiedenen Eisensorten verhielten sich diese Kohlenstoffformen folgendermafsen: 1. Formgufs*stahl*, roh und geglüht. Beim Glühen nimmt die Härtungskohle ab, die Carbidkohle zu; der Erfolg beim Glühen beruht mehr auf der Beseitigung der beim Giefsen entstandenen Spannung, als auf der chemischen Reaction. 2. Werkzeugstahl, naturhart, gehärtet und blau angelassen. Selbst der gehärtete Stahl enthält noch Carbidkohle. 3. Weiches *Thomaseisen*. Nach dem Ablöschen aus Kirschrothgluth und dem nachfolgenden aus Hellrothgluth zeigte sich derselbe Gehalt an Härtungs-, Carbid- und Gesammtkohlenstoff. Die Sprödigkeit nach dem Ablöschen aus Hellrothgluth ist daher lediglich Spannungen zuzuschreiben. 4. Weifses Roheisen, *Spiegeleisen* und *Eisenmangan*. Mit dem Gehalte des Eisens an Mangan steigt der Gehalt an Härtungskohle, während Silicium im umgekehrten Sinne zu wirken scheint. Neben Härtungskohle ist Carbid noch reichlich vorhanden; ein Theil des Carbideisens ist durch Eisen vertreten. 5. Graues Roheisen. Das tiefgraue Coaksroheisen enthält keine Härtungskohle, jedoch reichlich Graphit. Graues und halbirtes Holzkohlenroheisen zeigten gleichen Gehalt, grelles Roheisen höheren

[1]) Chem. Centr. 1891a, 848. — [2]) JB. f. 1888, 2635 f. — [3]) Daselbst und S. 572 f.

Gehalt an Härtungskohle. 6. Hartgufs. Ungefähr 75 Proc. des Gesammtkohlenstoffes sind hier als Carbidkohle zugegen; der Carbidgehalt beträgt etwa ein Drittel des Metallgewichtes. Der zurückgebliebene Gehalt an Härtungskohle ist gröfser als bei gehärtetem Werkzeugstahl; das Verhältnifs der Kohlenstoffformen ferner ein ganz ähnliches wie im gewöhnlichen Weifseisen. Die Zapfen der Hartgufswalzen sind ebenfalls noch verhältnifsmäfsig reich an Härtungskohle. — Bei diesen Untersuchungen wurde die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes (I) nach der Kupferammoniumchloridmethode, die Abscheidung des Carbids und des Graphits (II) nach Müller's Verfahren[1]), deren Verbrennung mittelst Chromsäure und Schwefelsäure, sowie die Abscheidung des Graphits (III) durch Sieden des Eisens mit Salzsäure und dessen Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure vorgenommen. Die Differenz zwischen I und II ergab die Härtungskohle, sowie diejenige zwischen II und III die Carbidkohle.

T. Langer[2]) empfahl als *schmelzenden Einsatz für Härtezwecke* ein Gemisch von 15 Thln. Kochsalz, 5 Thln. gelbem Blutlaugensalz und 1 Thl. Borax.

G. Hilgenstock[3]) berichtete über das *Schwefelabscheidungsverfahren beim Eisen* mittelst Mangan. Er führte dieses Verfahren praktisch so durch, dafs Er das erblasene, manganarme und schwefelreiche Eisen mit einem manganreicheren Eisen niederschmolz. Es bildete sich Schwefelmangan, welches in die Schlacke ging. Beispielsweise wurde ein Eisen mit 0,8 Proc. Mangan und 0,4 Proc. Schwefel einem solchen mit 2,5 Proc. Mangan und 0,04 Proc. Schwefel zu gleichen Theilen hinzugefügt; das resultirende Eisen enthielt 1,3 Proc. Mangan und 0,05 Proc. Schwefel. Bei diesem Verfahren spielen neben den Manganverhältnissen auch die Temperatur und die Zeit der Schwefelabscheidung eine wichtige Rolle.

H. E. Roscoe und F. Scudder[4]) haben beobachtet, dafs unter einem Drucke von 8 Atmosphären das im *Wassergas* ent-

---

[1]) JB. f. 1888, 572 f. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 538 (D. R.-P. 55 544). — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 896. — [4]) Ber. 1891, 3843.

haltene Kohlenoxyd metallisches *Eisen* bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung des von Mond und Quincke[1]) beschriebenen *Eisenkohlenoxydes* langsam angriff.

R. Irvine[2]) berichtete über die *Corrosion von Eisen*. Er fand, dafs überall dort, wo an einem Gegenstande Theile aus Gufseisen sich mit solchen aus Schmiedeeisen berühren, durch die Einflüsse der Atmosphärilien immer eine Corrosion des weicheren Materiales eintritt, und dürfte diese Erscheinung durch die in Folge des ungleichartigen Materiales erzeugten galvanischen Ströme zu erklären sein. Deshalb sollten auch die zum Ueberziehen von Eisen benutzten Firnisse keine Metalle enthalten. Er besprach auch die Thatsache, dafs Eisenbahnschienen im Tunnel stärker abgenutzt werden, als aufserhalb desselben.

J. G. Donald[3]) hat gefunden, dafs das *Eisen beim Rosten* einen Verlust an Kohlenstoff (Graphit) erleidet. Derart verloren zwei Sorten von Eisen nach vierwöchentlichem Rosten folgende Mengen des Gesammtkohlenstoffs:

	I.	II.
Originalprobe	2,282	2,132
Gerostete Probe	1,941	1,332.

A. E. und A. G. Haswell[4]) haben ein Verfahren zur *galvanischen Bronzirung von Eisen und Stahl* angegeben. Die Gegenstände wurden zu diesem Zwecke mit dem positiven Pole eines Stromerzeugers verbunden und in ein Bad gehängt, welches aus 20 Thln. Ammoniumnitrat, 8 Thln. Bleinitrat und 1000 Thln. Wasser bestand. Die passendste Stromstärke ist 0,2 bis 0,3 Ampère. Der entstehende Ueberzug besteht aus Bleisuperoxyd.

A. Watt[5]) empfahl zur *galvanischen Verkobaltung* eine Lösung von 135 g schwefelsaurem Kobaltoxydulammonium in 4,5 Litern Wasser. Die Lösung soll bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,015 zeigen. Die beste Stromstärke ist 0,8 Ampère bei etwa 2 Volt. Auch die Gröfse der Anoden (gewalztes Kobalt) ist von grofsem Einflufs auf die Gleichmäfsigkeit der Verkobaltung.

---

1) Dieser JB., S. 512. — 2) Chem. Soc. Ind. J. 10, 237. — 3) Chem. News 63, 73. — 4) Chem. Centr. 1891 b, 682. — 5) Dingl. pol. J. 280, 95.

J. Hopkinson [1]) hat die Dichte der von Ihm bereits früher [2]) beschriebenen *Legirungen* aus *Eisen* mit 22 und 25 Proc. *Nickel* bestimmt, und zwar nach dem Erhitzen im unmagnetischen Zustande, sodann nach dem Abkühlen auf — 100 bis — 110° im magnetischen Zustande, hierauf nach dem abermaligen Erhitzen im unmagnetischen Zustande und endlich nach dem abermaligen Abkühlen auf — 100 bis — 110° im magnetischen Zustande:

	Nickel 25 Procent		Nickel 22 Procent	
	Dichte	Temperatur	Dichte	Temperatur
Nach dem ersten Erhitzen . .	8,15	15,1	8,13	16,5
„ „ „ Abkühlen . .	7,99	14,5	7,96	15,6
„ „ zweiten Erhitzen . .	8,15	18,0	8,12	18,2
„ „ „ Abkühlen .	7,97	22,0	7,95	21,8

Siemens und Halske [3]) beschrieben Ihr Verfahren der *elektrolytischen Kupfergewinnung*, wie dasselbe auf Ihrem Werke zu Martinikenfelde bei Berlin im Betriebe ist. Die der Elektrolyse unterworfene Lösung enthält Eisenvitriol, Kupfervitriol und etwas freie Schwefelsäure. Dieselbe wird continuirlich dem Kathodenraume zugeführt, wobei sich ein Theil des Kupfers metallisch an der Kathode absetzt, und fliefst dann zum Anodenraum, um am Boden desselben wieder abgezogen zu werden. Während dieses Laufes wird der Eisenvitriol zunächst in basisches, dann in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd übergeführt. Diese abfliefsende Flüssigkeit hat nun die Eigenschaft, direct aus den zerkleinerten (eventuell gerösteten) Erzen Halbschwefelkupfer, Einfachschwefelkupfer sowie auch metallisches Kupfer aufzunehmen und in schwefelsaures Kupferoxyd unter gleichzeitiger Rückbildung von Eisenvitriol überzuführen, wonach diese Flüssigkeit wieder zur elektrolytischen Zersetzung gebracht werden kann. Die hierzu geeigneten *Apparate* wurden ebenfalls angegeben.

In Dingler's Journal [4]) wurde Höpfner's *elektrolytisches*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 50, 121. — [2]) JB. f. 1890, 374, 2644. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 671. — [4]) Dingl. pol. J. 279, 162.

Verfahren zur Gewinnung von Kupfer und Silber [1]) direct aus den Erzen näher beschrieben. Das Verfahren beruht auf dem Vorgange der Extraction von Kupfererzen mit Kupferchloridlauge und Zerlegung der gebildeten Lösung von Kupferchlorür mittelst des elektrischen Stromes, wobei an den Anoden stets wieder Kupferchloridlösung entsteht.

Percy-Gilchrist [2]) hat Versuche über die Anwendung des *basischen Processes (basische Ofenfütterung) in der Metallurgie des Kupfers* ausgeführt, welche im Allgemeinen sehr günstige Resultate lieferten. Insbesondere ist der basische Schmelzprocefs dann anempfehlenswerth, wenn es sich um die Verarbeitung von arsenreichem Kupfer und um die Gewinnung von reinstem Metall handelt. Die Schlacken des basischen Processes enthalten viel weniger Kupfer als jene des sauren.

J. Ch. Essner [3]) berichtete über die *Präcipitation des Kupfers durch Eisen* und über den Einflufs des Eisens auf die Lösungen der Eisenoxydsalze. Werden kupferhaltige Pyritrückstände abwechselnd befeuchtet und wieder an der Luft getrocknet, danach mit Wasser ausgelaugt, so kann man eine Lösung gewinnen, welche neben Eisenoxydsalzen Kupfersulfat enthält. Wird diese Lösung bei 70 bis 80° mit metallischem Eisen behandelt, so fällt das Kupfer, sehr verunreinigt mit Eisenhydroxyd, und zwar in derselben Structur, welche das zugesetzte Eisen besafs, aus. Verwendet man demnach Eisengranalien oder faseriges Eisen, so erhält man ein leicht durch Wasser zu reinigendes Kupfer, wogegen man unter Verwendung von verschiedenartigem Eisen ein schlecht waschbares Product erzielt. Das Eisen wirkt auf das vorhandene basische Eisensulfat ein unter Bildung von neutralem Sulfat und Eisenhydroxyd, welches letztere das Waschen des Kupfers sehr erschwert. Setzt man jedoch vor dem Einbringen des Eisens der Flüssigkeit etwas Schwefelsäure hinzu, so geht die Ausfällung und Reinigung des Kupfers ohne Anstand vor sich.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 2012, 2013. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 4; Monit. scientif. [4] 5, 1049. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 6, 147.

W. Bettel[1]) besprach die Schwierigkeiten des *Silber- und Kupferschmelzprocesses* in den goldführenden, antimonhaltigen und schwefelfreien Erzen in Transvaal (Südafrika) und beschrieb die Führung dieses Processes in einem eigens construirten *Schmelzofen*.

Die Mittheilungen von J. S. Mac-Arthur[2]) über den Mac-Arthur und Forrest-*Procefs zur Extraction des Goldes* wurden an anderer Stelle[3]) bereits wiedergegeben.

T. Gr. Young und W. Smith[4]) haben Versuche mit dem Verfahren von Mac-Arthur[5]) zur *Extraction des Goldes aus geringhaltigen Erzen* ausgeführt, welche ergaben, dafs dieses Verfahren gleichwerthig jedem guten Goldextractionsverfahren, jedoch weit einfacher ist. Eine wichtige Bedingung für die gute Ausbeute des Verfahrens ist die innige Vermischung und die Zeitdauer der Einwirkung der *Cyankalium*lösung auf das goldführende Erz. — B. Blount hat ebenfalls Versuche über den Mac-Arthur-Procefs ausgeführt; Er fand, dafs eine 1 procentige Cyankaliumlösung ebenso wirksam ist, wie eine 2,5 procentige. Eine Ausbeute von 90 bis 95 Procent des in den Erzen vorhandenen Goldes ist kaum zu erwarten. Von gröfster Wichtigkeit für dieses Verfahren ist der Preis des Cyankaliums und die Ausnutzung desselben: Die gleiche Lösung mufs möglichst ausgenutzt werden, das Cyankalium ferner aus den gebrauchten Lösungen auf einfache Weise wiedergewonnen werden können und endlich eine einfache Methode zur Herstellung des Cyankaliums angegeben werden.

L. D. Godshall[6]) beschrieb ein von C. H. Aaron angegebenes Verfahren der *Fällung des Goldes aus* den bei der chlorirenden Röstung erhaltenen *Chlorlaugen*. Danach werden diese Laugen durch zweistündiges Erhitzen auf etwa 60° vom freien Chlor gereinigt und sodann noch heifs durch gefälltes Schwefelkupfer, Schwefeleisen oder Schwefelblei filtrirt, welche Materialien

---

[1]) Chem. News 63, 299. — [2]) JB. f. 1890, 2650. — [3]) Monit. scientif. [4] 5, 262. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 93; Monit. scientif. [4] 5, 1058. — [5]) JB. f. 1890, 2650. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 120 (Ausz.).

sämmtliches Gold zurückhalten. Da die Trennung des Kupfers vom Golde gewisse Schwierigkeiten bietet, ist Schwefeleisen als Filtrirmaterial vorzuziehen. Das gefällte Schwefeleisen darf kein Schwefelnatrium enthalten, da sonst die Poren verstopft werden.

L. Calderon[1]) hat rothe bis braune *Flecken* auf Gegenständen aus *mattem Golde* untersucht und gefunden, dafs dieselben von Mikroorganismen (Aspergillus niger und Mikrococcus cinnabarus) herrühren, welche durch die Umhüllung (Watte und Seidenpapier) auf die Goldgegenstände gebracht worden waren und aus dem Staube stammten.

W. C. Heräus[2]) hat ein Verfahren zur *Herstellung* von *reinem Platin* und ein solches zur *Herstellung von Iridium* (D. 22,35) aufgefunden[3]). Das letztere ist im Gegensatze zu Platin spröde, aufserordentlich hart, gegen chemische Agentien fast indifferent, nur im Knallgasgebläse in kleinen Partien schmelzbar und von fein krystallinischem Gefüge. *Legirungen* aus reinem *Platin* und reinem *Iridium* sind weniger spröde, als solche aus unreinen Metallen. Eine Legirung aus 60 Proc. Platin und 40 Proc. Iridium läfst sich zu sehr feinem Draht verarbeiten. Zu Tiegeln eignet sich eine Legirung aus reinem Platin mit 1 bis 2 Proc. Iridium. Auch eine Legirung von 50 Proc. Platin und 50 Proc. *Rhodium* kann noch zu Draht gezogen werden. Er hat ferner ein neues Loth[4]) zum Löthen von Platin und ein aus *Gold und Platin* combinirtes, für Tiegel und Schalen bestimmtes *Blech* aufgefunden.

W. Hallock[5]) hat unter Berücksichtigung der Versuche von W. Spring[6]) gefunden, dafs *Legirungen* durch Erhitzen eines innigen Gemenges der Bestandtheile auf eine Temperatur, die etwas höher als der Schmelzpunkt der Legirung liegt, erhalten werden können. Z. B. wurde Wood's *Metall* durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Thl. Cadmium, 1 Thl. Zinn, 2 Thln. Blei und 4 Thln. Wismuth im siedenden Wasserbade erhalten;

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 5. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 371. — [3]) Diese Verfahren sind nicht angeführt. — [4]) Die Zusammensetzung ist nicht angegeben. — [5]) Chem. News 63, 17. — [6]) JB. f. 1882, 1356.

ebenso gelang die Herstellung einer *Blei-Zinnlegirung* durch Erhitzen der Bestandtheile in einem Luftbade auf 190°. Die bei 6° flüssige *Kalium-Natriumlegirung* kann man leicht durch einfaches Zusammenpressen blanker Metallstücke gewinnen.

F. Held[1]) hat eine *goldähnliche Legirung* erhalten durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Kupfer mit 6 Thln. Antimon unter Hinzufügen eines aus Holzkohlenasche, Magnesium und Kalkspath bestehenden Flufszusatzes.

In Dingler's Journal[2]) wurden folgende *neue Legirungen* beschrieben: *Nickelaluminium*, mit 20 Thln. Nickel und 8 Thln. Aluminium, zu Fäden für Passementerie verwendbar; *Zinknickel*, mit 90 Thln. Zink und 10 Thln. Nickel, als Pulver in der Malerei und für Silberdruck; *Nickelbleiantimon*, mit 100 Thln. Schriftmetall und 5 Thln. Nickel, für Schriftgufs und Clichés; *Platinid*, mit 60 Thln. Platin, 35 Thln. Nickel, 2 Thln. Gold und 3 Thln. Eisen, für Tiegel und chemische Utensilien; *Roseïn*, mit 40 Thln. Nickel, 10 Thln. Silber, 30 Thln. Aluminium und 20 Thln. Zinn, für Juwelierarbeiten; *Sonnenbronze*, bestehend aus 60 oder 40 Thln. Kobalt, 10 Thln. Aluminium, 40 oder 30 Thln. Kupfer; *Metallin*, bestehend aus 35 Thln. Kobalt, 25 Thln. Aluminium, 10 Thln. Eisen und 30 Thln. Kupfer.

G. Stöckel[3]) gab ein Verfahren zur *Herstellung einer als Löthzinn zu verwendenden Legirung* an. Danach werden zu $^1/_2$ kg bei 1200° geschmolzenen Kupfers 7 kg Antimon gebracht, hierauf die Temperatur der Schmelze langsam auf 600° ermäfsigt und unter Umrühren erst 24,5 kg Zinn, dann 28 kg Blei eingetragen. Zeigt die Masse eine blanke Oberfläche, so wird sie in Formen gegossen.

T. Turner[4]) hat gefunden, dafs die Unregelmäfsigkeiten in der *Farbe von Messingblechen* herrühren von dem gröfseren oder geringeren Gehalt der Waschwässer an Salzen, welche das Zink verändern und hierdurch die Farbe des Kupfers mehr oder

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 539 (D. R.-P. 54 846); Dingl. pol. J. **279**, 119. — [2]) Dingl. pol. J. **282**, 72. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 602 (D. R.-P. 56 241). — [4]) Chem. News **63**, 227.

minder hervortreten lassen. — Derselbe[1]) hat auch festgestellt, dafs die Behauptung, die rothen Flecken auf gewalzten gelben Kupferlegirungen rühren von einem Gehalt an Eisen her, unhaltbar ist.

F. C. Weld[2]) bestimmte den *Schmelzpunkt verschiedener Metalllegirungen.* Legirungen aus Zinn und Blei zeigten folgende Schmelzpunkte:

Zinn	Blei	Schmelzpunkt
100 Atome	3,28 Atome	218 bis 219°
100 „	11,24 „	201,5
100 „	15,13 „	194
100 „	17,19 „	193
100 „	19,47 „	188 bis 190
100 „	38,18 „	180
100 „	57,28 „	180
100 „	85,12 „	209

Legirungen aus Zinn, Blei, Quecksilber, Zink und Wismuth besafsen nachstehende Schmelzpunkte:

Zinn (Atome)	Blei (Atome)	Quecksilber (Atome)	Zink (Atome)	Wismuth (Atome)	Schmelzpunkt
100	57,28	12,58	7,04	3,3	145 bis 150°
100	57,28	8,41	—	2,24	166 „ 167
100	57,28	10,58	13,02	4,03	148
100	57,28	12,82	5,63	2,66	145

Metalloïde; Oxyde; Säuren; Salze.

K. Olszewski[3]) hat gefunden, dafs zur Erzielung der *tiefsten Temperaturen* sich am besten *flüssiger Sauerstoff* eignet, der bei einem Druck von $p = 9$ mm eine Temperatur von $-211,5^{0}$ liefert und bei $p = 4$ mm noch nicht erstarrt. Zur Herstellung gröfserer Mengen flüssigen Sauerstoffs, und um denselben als Kältemittel benutzen zu können, construirte Er einen eigenen *Apparat.*

---

[1]) Chem. News 64, 143. — [2]) Am. Chem. J. 13, 121. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 15, 29.

C. Piefke[1]) schrieb einen Aufsatz über die Nutzbarmachung *eisenhaltiger Grundwässer für die Wasserversorgung von Städten*[2]), in welchem Er auch einen *Apparat* beschrieb, der bezweckt, das Grundwasser von seiner lästigen Eisenbeimengung zu befreien, ohne demselben die sonstigen guten Eigenschaften zu benehmen.

W. Crookes, W. Odling und C. M. Tidy[3]) berichteten über Untersuchungen von *Wässern der Londoner Wasserzufuhr* während der Monate März bis October 1891.

J. Ch. Essner[4]) berichtete über die Zusammensetzung einiger *unterirdischer Wässer* aus der Umgegend von *Port Vendres* und über die Umstände, welche ihre Zusammensetzung bedingen. Die Wässer kommen aus einem pyrithaltigen Granitgebirgsstock und enthalten Eisensalze, sowie häufig freie Schwefelsäure, dagegen wenig Natronsalze. Ein solches Cisternenwasser setzte fortwährend einen gelblichen Niederschlag ab. Dieses Wasser enthielt in einem Liter:

Eisenoxydulsulfat (+ 7 H_2O)	5,088 g
Calciumsulfat (+ 2 H_2O)	1,960 „
Magnesiumsulfat (+ 7 H_2O)	1,700 „
Aluminiumsulfat (+ 18 H_2O)	0,240 „
Magnesiumchlorür (+ 6 H_2O)	0,065 „
Verluste, nicht Bestimmtes (Alkalien, Silicium, organische Substanz)	0,020 „

K. Natterer[5]) berichtete über Seine *„chemischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeere“*, welche gelegentlich der Tiefseeexpedition des Schiffes „Pola“ im Jahre 1890 ausgeführt wurden. Es wurden 80 *Wasserproben* analysirt, welche von verschiedenen Stellen des Ionischen Meeres bis zur Küste von Nord-Afrika (Barka) stammten. Das Verhältniſs der einzelnen Mineralbestandtheile des Meerwassers zu einander wurde fast constant gefunden; auch die Schwankungen im Gehalte an den einzelnen gelösten Gasen waren nicht groſs. Nur in dem vom Grunde des Ionischen Meeres mit dem Lothe heraufgeholten, filtrirten Wasser

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 591. — [2]) Vgl. Proskauer, JB. f. 1890, 2659 f. — [3]) Chem. News 63, 205, 256, 303; 64, 41, 122, 161, 220, 277. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 6, 148. — [5]) Monatsh. Chem. 12, 323.

wurden grofse Mengen leicht oxydirbarer organischer Substanzen und auch verhältnifsmäfsig viel Ammoniak gefunden.

C. Schmidt [1]) untersuchte das *Wasser des Süfswassersees der Insel Kildin* und zum Vergleich auch das *Eismeerwasser* an der Murmanenküste. 1000000 g Kildin-Binnenseewasser, resp. 71939,25 g Eismeerwasser enthielten:

	Binnenseewasser	Eismeerwasser
Chlorkalium und Chlorrubidium	52,43	43,83
Chlornatrium	1930,41	1970,69
Calciumsulfat	77,91	93,44
Magnesiumsulfat	184,64	162,45
Chlormagnesium	256,54	228,44
Brommagnesium	Spur	3,86
Calciumphosphat	3,07	1,19
Calciumdicarbonat	137,33	4,29
Eisendicarbonat	8,60	0,20
Kieselsäure	2,84	1,27

Derselbe [2]) untersuchte das *Wasser der Thermen von Saniba*, N. W.-Abhang des Kasbek, 42° 40′ n. Br., 44° 36′ östl. L. von Greenwich, beim Genaldon-Gletscher, am linken Ufer des aus dem Gletscher entspringenden Genaldon-Baches, etwa 8000 Fufs Meereshöhe. Die Thermen I. und II. besitzen eine Temperatur von 55 resp. 50°; ihre Zusammensetzung war folgende: 1000000 g Wasser enthielten:

	I.	II.
Rubidiumsulfat	5,03	5,41
Kaliumsulfat	186,67	198,20
Chlorkalium	364,35	415,62
Chlornatrium	5385,42	5531,90
Chlormagnesium	134,80	332,98
Brommagnesium	3,38	3,39
Calciumphosphat	0,42	0,57
Calciumdicarbonat	1006,69	1058,31
Magnesiumdicarbonat	89,31	274,44
Eisendicarbonat	21,68	13,82
Kieselsäure	11,70	31,02

St. S. Zaleski [3]) schrieb in russischer Sprache eine Abhandlung über den *Ingolsee*, resp. medicinisch-topographisch-chemische Untersuchung desselben.

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1891, 33, 50. — [2]) Daselbst, S. 52, 65. — [3]) Tomsk 1891, 91 Seiten.

N. Saytzeff[1]) untersuchte das *Schwefelwasser aus der Alexejeffquelle bei Samara.* In 10 000 Gew.-Thln. waren enthalten: 0,1556 K_2SO_4, 1,1302 Na_2SO_4, 0,1036 $Na_2S_2O_3$, 13,5843 $CaSO_4$, 2,7287 $CaCO_3$, 1,7706 $MgSO_4$, 0,2550 $MgCl_2$, 0,1307 SiO_2, 0,1083 Fe_2O_3 und 0,1354 H_2S.

C. Schmidt[2]) untersuchte die *Schwefelwässer von Smordan,* westlich vom Flecken Birsen, und jene *von Barkowtschina* im Kreise Lepel des Gouvernements Witebsk. 1 000 000 g dieser Wässer enthielten:

	Smordan	Barkowtschina
Kaliumsulfat	14,74	8,94
Natriumsulfat	37,36	10,80
Ammoniumsulfat	4,89	—
Calciumsulfat	1635,79	4,90
Magnesiumsulfat	—	—
Chlornatrium	16,73	—
Chlorcalcium	—	3,07
Calciumsulfhydrat	16,28	3,24
Calciumphosphat	0,54	—
Calciumdicarbonat	641,69	145,44
Magnesiumdicarbonat	136,06	102,82
Mangandicarbonat	0,83	—
Eisendicarbonat	0,74	2,52
Thonerde	—	—
Kieselsäure	4,00	9,88

Derselbe[3]) untersuchte das „*Eisenwasser*“ *von Barkowtschina.* 1 000 000 g Wasser enthielten:

K_2SO_4	KCl	$NaCl$	$NaNO_3$	$Na_2C_2O_5$
3,69	2,04	6,66	3,93	4,53

CaC_2O_5	MgC_2O_5	FeC_2O_5	SiO_2
267,26	101,02	10,65	13,7

E. Wilm[4]) hat die *Eisensäuerlinge der Umgebung von Rennes-les-Bains* (Aude) untersucht und nachstehende Resultate erhalten:

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 949. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1891, 67. — [3]) Daselbst, S. 81. — [4]) Compt. rend. 113, 87.

	Quellen der Compagnie			Communale Quellen	
	Madeleine		Cercle	d'amont	des demoiselles
	Nr. 1	Nr. 2			
Temperatur	13,6°	14,6°	16,6°	13,0°	13,5°
In 1 Liter sind enthalten:					
Freie Kohlensäure	0,0367	0,1168	0,0084	0,1663	0,0852
Eisenoxydulsulfat	0,1520	0,1140	0,0360	0,1543	0,0141
Aluminiumsulfat	0,0644	0,0248	0,0154	0,0963	0,0399
Calciumsulfat	0,1390	0,1752	0,0784	0,3040	0,0933
Magnesiumsulfat	0,0268	0,0309	0,0199	0,0318	0,0105
Natriumsulfat	0,0069	0,0162	0,0129	0,0102	0,0072
Freie Schwefelsäure	0,1701	"	0,0117	0,0369	0,0296
Chlornatrium	0,0091	0,0111	0,0076	0,0229	0,0102
Kieselsäure	0,0409	0,0264	0,0336	0,0754	0,0464

Eine Efflorescenz aus der Nähe der Quelle Madeleine Nr. 1 bestand neben Sand aus normalem Eisenoxydsulfat und Aluminiumsulfat mit 18 Mol. Krystallwasser. Das *Wasser der Salse* besitzt eine Dichte 1,0480 und eine Temperatur von 9°; dasselbe enthält einen Trockenrückstand von 66,5 g mit 58 g Chlornatrium und Chlorkalium, und 8,6 g Sulfate. Dieses Wasser enthält auch 0,0022 g Chlorlithium und 0,0242 g Bromnatrium im Liter.

G. Rupp[1]) hat eine neue *Stahlquelle in Bad Griesbach* im Renchthal des badischen Schwarzwaldes untersucht und folgende Resultate erhalten:

Milligramm im Liter:

Ferrodicarbonat	55,12	Chlornatrium	25,87
Manganodicarbonat	1,09	Chlorlithium	Spuren
Magnesiumdicarbonat	250,37	Dreibas. phosphors. Kalk	0,20
Calciumdicarbonat	946,10	Thonerde	3,00
Natriumdicarbonat	416,09	Kieselsäure	34,60
Kaliumdicarbonat	34,82	Freie Kohlensäure	1930,31
Strontiumsulfat	4,01	Organische Substanz	Spuren
Calciumsulfat	246,58	Spec. Gewicht bei 15°	1,0025

C. W. v. Gümbel[2]) schrieb eine Abhandlung, betitelt *„Geologische Anmerkungen über die Thermen von Bormio und das Ortlergebiet“* [3]). Danach hat A. Schwager das *Wasser der Pliniusquelle* (I.) und jenes der *Ostgothenquelle* (II.) analysirt. In einem Liter Wasser waren in Grammen enthalten:

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 448. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 566. — [3]) Vgl. v. Planta-Reichenau, JB. f. 1860, 837.

	I.	II.		I.	II.
$CaSO_4$	0,4423	0,4280	$MgCO_3$	0,0038	0,0019
$MgSO_4$	0,2400	0,2362	$FeCO_3$	0,0005	0,0009
Na_2SO_4	0,0767	0,0795	$MnCO_3$	Spur	Spur
K_2SO_4	0,0037	0,0007	Al_2O_3	0,0137	0,0042
$NaCl$	0,0012	0,0010	P_2O_5	Spur	Spur
KCl	0,0109	0,0109	SiO_2	0,0164	0,0062
$CaCO_3$	0,1283	0,1429	Summe	0,9375	0,9124

v. Gümbel fand ferner: Im *Wasser der Martinsquelle* 0,973 g Trockenrückstand mit 0,07334 Magnesia und 0,4206 Schwefelsäure; im Wasser der Quelle des römischen Bades 0,8650 g Trockenrückstand mit 0,0568 Magnesia, 0,5070 Schwefelsäure und 0,0025 Chlor; im Wasser der Augenquelle 0,9740 g Trockenrückstand mit 0,0100 Eisenoxyd. Unter den Quellgasen fehlt Schwefelwasserstoff vollständig. In der Abhandlung sind ferner Analysen des Schlammes des römischen Bades, von Neu- und Sinterbildungen, sowie des Absatzes der Augenquelle mitgetheilt und die Bildung und hohe Temperatur der Thermen besprochen.

E. Paternò [1]) analysirte das *Wasser der Thermalquelle von Sclafani* und erhielt Resultate, die von den im Jahre 1847 von Cappa [2]) erhaltenen mehrfach abweichen. Die Temperatur der Quelle beträgt 32,9°, das spec. Gewicht 1,0074 bei 0°. Pro Liter wurden gefunden: 0,3527 g Kohlensäure, 0,1982 g freie Kohlensäure, 0,0185 g Gesammt-Schwefelwasserstoff und 0,0171 g einfach gelöster Schwefelwasserstoff; ferner:

Kieselsäure	0,074600	Chlormagnesium	0,932382
Strontiumsulfat	0,050802	Brommagnesium	0,017021
Calciumsulfat	0,096552	Jodmagnesium	0,006772
Strontiumdicarbonat . .	0,159000	Organische Substanz . .	0,000287
Calciumdicarbonat . . .	0,133275	Suspendirt. Schwefel nicht bestimmt	
Calciumsulfhydrat . . .	0,002274	In Spuren: Baryumsulfat, Ferrodicarbonat, Magnesiumdicarbonat, Calcium-, Aluminiumphosphat und Chlorlithium.	
Chlornatrium	9,159336		
Chlorkalium	0,028831		
Chlorcalcium	0,768116		

A. Devarda [3]) untersuchte das *Mineralwasser von Costalta* im Pinéthal (Südtirol) (8,7°). Die Zusammensetzung in Milligrammen pro Liter war folgende:

[1]) Gazz. chim. ital. 21 b, 40. — [2]) Nicht in den JB. übergegangen. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 365.

$NaCl$	K_2SO_4	$CaSO_4$	Na_2SO_4	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$
1,4	4,37	549,66	21,42	10,66	68,25	30,73

$MnCO_3$	$Al_2O_3 . 3 SiO_2$	SiO_2	CO_2 (gebunden und halbgebunden)	CO_2 (freie)
4,05	16,14	7,65	107,30	24,90

A. F. Reibenschuh[1]) hat das *Wasser der Rosalienquelle zu Kostreinitz* (Steiermark) analysirt, welches eine Temperatur von 11,4° und ein specifisches Gewicht von 1,00529 besitzt. In 10000 Gewichtstheilen waren enthalten:

Summe der festen Bestandtheile	43,84079
Kaliumsulfat	0,01809
Natriumcarbonat	39,39873
Chlorkalium	0,55048
Chlornatrium	1,96799
Calciumcarbonat	0,85541
Magnesiumcarbonat	0,89464
Eisencarbonat	0,05875
Kieselsäure	0,09670
Halbgebund. Kohlensäure	17,20678
Freie Kohlensäure	9,25390

Spuren von Phosphorsäure, Thonerde, Jod, Lithium und Strontium.

L. L'Hôte[2]) theilte die Analyse des *Mineralwassers von Penon de los Banos* (Mexico) mit. Das Wasser besitzt das spec. Gewicht 1,00174, eine Temperatur von 44,5° und einen Trockenrückstand von 2,2160 g im Liter. In letzterem waren enthalten:

Natriumcarbonat	0,1834 g
Kaliumcarbonat	0,2945 „
Calciumcarbonat	0,4039 „
Magnesiumcarbonat	0,4286 „
Natriumsulfat	0,0074 „
Natriumphosphat	0,0013 „
Organische Stoffe	Spuren
Natriumborat	Spuren
Natriumchlorid	0,7366 g
Lithiumchlorid	0,0060 „
Kieselsäure	0,1522 „
Thonerde	0,0012 „
Eisenoxyd	0,0009 „

L. v. Barth und R. Wegscheider[3]) haben das *Wasser der Mineralquelle von Mitterbad* im Ultenthale (Tirol) untersucht und in 10000 Gewichtstheilen des Wassers im Mittel gefunden:

CuO	0,0007
Al_2O_3	0,3575
Fe_2O_3	0,1055
FeO	0,85845
MnO	0,0249
ZnO	0,00217
SrO	0,00454
CaO	1,5352
MgO	0,2087
K_2O	0,1575
Na_2O	0,1681
NH_3	0,00391
As_2O_3	0,00230
SO_3	4,6930

[1]) Chem. Centr. 1891b, 83. — [2]) Daselbst 1891a, 207. — [3]) Wiener klin. Wochenschr. 1891, Nr. 8.

P_2O_5	0,0317	Kohlenstoff d. organischen Substanz	0,0101
SiO_2	0,6804	Freie Kohlensäure	0,4658
Cl	0,0283		
N_2O_5	0,0231		

Aufserdem sind Spuren von Kobalt und Lithium vorhanden. Das specifische Gewicht des Wassers ist $d_4^4 = 1{,}0007$.

C. v. John[1]) untersuchte das *Wasser der Friedrichsquelle von Zeidelweid* bei Sandau in Böhmen. Die Analyse ergab in 10000 Gewichtstheilen Wasser:

Kaliumsulfat	0,2122	Manganoxyduldicarbonat	0,0245
Natriumsulfat	0,2309	Calciumphosphat	0,0013
Chlornatrium	0,3022	Thonerde	0,0139
Natriumdicarbonat	0,9766	Kieselsäure	0,3954
Lithiumdicarbonat	0,0429	Borsäure und organische Substanzen	Spuren
Calciumdicarbonat	0,9393	Freie Kohlensäure	28,9426
Magnesiumdicarbonat	1,4193		
Eisenoxyduldicarbonat	0,8433		

Die aufsteigenden Gase enthalten 99,74 Proc. Kohlensäure.

W. Sonne und A. Rücker[2]) untersuchten zwei neu erschlossene *Mineralquellen des Soolbades Salzhausen* (Provinz Oberhessen). In 1000 ccm Wasser waren enthalten (die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet):

	Eisenquelle	Schwefelquelle
Chlornatrium	6,4984 g	3,9405 g
Bromnatrium	0,0021 „	0,0016 „
Chlorkalium	0,2192 „	0,4969 „
Schwefelsaures Kalium	0,1437 „	—
Chlorlithium	0,0148 „	0,0057 „
Schwefelsaures Calcium	0,3928 „	0,1850 „
Schwefelsaures Eisenoxyd	0,0042 „	—
Kohlensaures Calcium	0,3597 „	0,4866 „
Kohlensaures Magnesium	0,0464 „	0,0687 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0087 „	0,0034 „
Chlormagnesium	0,3732 „	0,4162 „
Kieselsäure	0,0115 „	0,0120 „
	8,0747 g	5,6166 g

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 881. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 212; Gewerbeblatt für das Grofsherzogthum Hessen 1891, 29, 246.

	Eisenquelle	Schwefelquelle
Mit den Carbonaten zu Dicarbonaten verbundene Kohlensäure	0,1858 g	0,2514 g
Freie Kohlensäure	0,4028 „	—
Schwefelwasserstoff	—	0,0259 „

F. W. Clarke[1]) untersuchte verschiedene *amerikanische Wässer*. *Wasser von Paris, ME.* enthielt Gramme pro Liter:

SiO_2	K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$CaH_2(CO_3)_2$	$MgH_2(CO_3)_2$	$MgCO_3$	$FeH_2(CO_3)_2$
0,0170	0,0027	0,0809	0,4440	0,0206	0,0391	0,0328	0,0067

Wasser von „Potash Sulphur Springs“, acht Meilen südöstlich von „Hot Springs“, Garland County, enthielt Gramme pro Liter:

SiO_2	Al_2O_3	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4	$NaCl$	KCl
0,0275	0,0020	0,0080	0,2572	0,2988	0,0328	0,0433

Wasser einer Quelle in der Nähe *von Fort Wingate, Neu-Mexico*, enthielt Gramme pro Liter:

SiO_2	KCl	$NaCl$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$CaH_2(CO_3)_2$	$MgH_2(CO_3)_2$	$MgCO_3$
0,0160	0,0046	0,0072	0,0395	0,3620	0,1153	0,0900	0,0746

Wasser einer Quelle von der Farm *Willis E. Hall*, drei Meilen von Lowesville's Poststation und 20 Meilen von Charlotte, enthielt Gramme pro Liter:

SiO_2	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	KCl	$NaCl$	Na_2CO_3
0,0385	0,4716	0,0318	0,0328	0,0042	0,0015	0,0601

R. B. Riggs[2]) hat ebenfalls mehrere *amerikanische Wässer* untersucht. Das *Wasser von Savannah, GA.*, enthielt Theile pro eine Million: A. Savannah-Flufs (Höhenwasser), B. Savannah-Flufs (Tiefenwasser), C. Artesischer Brunnen der Wasserwerke:

	A.	B.	C.
Chlor	Spuren	Spuren	7,3
Freies Ammoniak	—	—	—
Albuminoïd-Ammoniak	2,6	1,0	—
Unorganische feste Bestandtheile	45,0	40,0	174,0
Organische feste Bestandtheile	22,0	15,0	—

[1]) Bull. of the United States Geological Survey, Nr. 55, 91, 92; Nr. 60, 171. — [2]) Daselbst, Nr. 55, 91, 92; Nr. 60, 172, 174.

Wässer der artesischen Brunnen in Georgia und Alabama enthielten Theile in einer Million: A. Von Albany, Ga., B. von Smithville, Ga.; C. von Americus, Ga.; D. von Montezuma, Ga.; E. von Fitzpatrick, Ala.:

	A.	B.	C.	D.	E.
Gesammte feste Bestandtheile	181,0	140,0	177,0	111,5	271,0
Kohlensäure	96,5	65,0	74,0	42,0	93,0
Schwefelsäure	9,2	17,1	5,6	6,3	38,6
Kieselsäure	27,0	13,0	43,6	26,2	40,8
Thonerde	1,0	Spur	Spur	Spur	2,4
Kalk	21,8	6,4	48,4	11,2	19,8
Magnesia	1,2	0,2	0,5	0,14	1,6

Das *Wasser von „Happy Hollow Springs“* (heifse Quelle) enthielt Gramme pro Liter:

$NaCl$	$NaHCO_3$	$CaH_2(CO_3)_2$	SiO_2	(Al_2O_3, Fe_2O_3)	CO_2 (freie)
0,0049	0,0043	0,0068	0,0052	0,0008	0,0220

Das *Wasser einer Quelle von M'Leansborough, Ill.*, enthielt Gramme pro Liter:

KCl	$NaCl$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$CaH_2(CO_3)_2$	SiO_2
0,0220	0,0396	0,8433	2,2340	0,9166	0,1924	0,7903	0,0142

Das *Wasser von „Matilija Hot Springs“*, in der Nähe von Buenaventura, Cal., enthielt Gramme pro Liter:

KCl	$NaCl$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$CaSiO_3$	SiO_2
0,622	1,3876	0,0068	0,0073	0,0160	0,0965	0,0629	0,0088

F. Canzoneri[1]) hat das *Mineralwasser von „Finca huracatao“*, Provinz di Salta der Argentinischen Republik, untersucht und in einem Liter desselben gefunden:

Kieselsäure	0,050 g
Chlornatrium	1,240 „
Chlorkalium	0,081 „
Chlormagnesium	0,012 „
Chlorcalcium	0,392 „
Calciumsulfat	0,042 g
Kaliumcarbonat	0,047 „
Calciumdicarbonat	0,109 „
Thonerde und Eisenoxyd	0,004 „

[1]) Gazz. chim. ital. 21b, 462.

J. E. Whitfield[1]) hat das *Wasser zweier Quellen von Hominy Hill, Ark.*, untersucht. Sie enthielten Gramme pro Liter:

	Old or upper spring	New or lover spring
SiO_2	0,0122	0,0100
$CaSO_4$	0,0058	0,0121
$CaH_2(CO_3)_2$	0,0984	0,0535
$MgH_2(CO_3)_2$	0,0207	0,146
$KHCO_3$	0,0103	0,0081
$NaHCO_3$	0,0219	0,0131
CO_2, freie	0,0276	0,0091

L. G. Eakins[2]) analysirte das *Wasser von Lebanon, Laclede County, MO.* Dasselbe enthielt Gramme pro Liter:

SiO_2	Al_2O_3	$NaCl$	$MgSO_4$	$FeH_2(CO_3)_2$	$MgH_2(CO_3)_2$	$CaH_2(CO_3)_2$	$NaHCO_3$	Na_2CO_3
0,0112	0,0032	Spur	0,0060	Spur	0,0917	0,1315	0,0370	0,0066

Er untersuchte auch das *Wasser einer Quelle in der Nähe von Denver, Colo.* Dasselbe besafs ein specifisches Gewicht von 1,063 bei 20,8° und enthielt Gramme pro Kilogramm:

KCl	$NaCl$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	SiO_2	Albuminoïd-Ammoniak	freies Ammoniak
0,2542	2,4143	18,0629	38,7306	1,0929	0,0290	0,0050	Spur

T. M. Chatard[3]) hat das *Wasser des „Owens Lake"* in Californien untersucht. Das specifische Gewicht bei 16,5° war 1,06246. In 1 kg Wasser waren enthalten in Grammen:

KCl	$NaCl$	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$	Na_2SiO_3	Na_2CO_3
2,957	27,694	10,443	0,438	0,464	26,319

$NaHCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3
4,233	0,035	0,013	0,023	0,013

Er untersuchte auch das *Drainagewasser von St. Augustine, Fla.* Dasselbe enthielt Gramme pro Liter:

SiO_2	$Fe_2O_3.Al_2O_3$	$NaCl$	KCl	$CaSO_4$	$CaH_2(CO_3)_2$	$MgH_2(CO_3)_2$
0,0146	0,0015	0,1625	0,0188	0,0742	0,2341	0,1009

---

[1]) Bull. of the United States Geological Survey, Nr. 60, 173. — [2]) Daselbst, S. 172, 174. — [3]) Daselbst, Nr. 55, 93; Nr. 60, 171.

J. H. Garrett[1]) hat die *Einwirkung von Wasser auf Blei* studirt. Danach bildet sich in den Bleiröhren zunächst ein Niederschlag eines Bleioxydhydrates, welcher jedoch von säurehaltigem Wasser wieder aufgelöst wird. Diese Oxydation des Bleies kann erfolgen durch den in Wasser gelösten Sauerstoff, insbesondere aber durch die *Nitrate*, welche, zu Nitriten reducirt, Sauerstoff wieder aufnehmen und so den Procefs der Oxydation continuirlich gestalten. Die Einwirkung der Nitrate wird befördert durch einen Gehalt des Bleies an Kupfer und Silber; sie wird vermindert durch die Gegenwart von Zink, Zinn oder überhaupt von Metallen, welche leichter oxydirbar sind als das Blei. Auch steigende Temperaturen befördern den Angriff des Bleies durch Wasser. Alkalische Wässer, insbesondere *Calciumcarbonat* enthaltende, schützen das Blei vor dem Angriff, indem sie eine unlösliche Schicht eines basischen Bleicarbonates erzeugen.

Pr. de Wilde und A. Reychler[2]) haben folgendes Verfahren zur *Darstellung von Chlor*[3]) angegeben: In einem thönernen Cylinder wird ein trockenes Gemenge von Magnesiumsulfat mit Magnesiumchlorid und Manganchlorür, oder von Magnesiumchlorid und Manganchlorür abwechselnd zuerst bei sehr dunkler Rothgluth mit heifser Luft (concentrirtem Sauerstoff) behandelt, bis die Chlorentwickelung nachgelassen hat, und nachher in demselben Apparate bei der gleichen oder etwas niedrigeren Temperatur durch vorgewärmtes Salzsäuregas unter Bildung von Wasserdampf und Chlor zur ursprünglichen Zusammensetzung zurückgebracht. Hierbei kann das Magnesiumsulfat durch jede schwer schmelzbare, die Existenz des Magnesiamanganits oder des Manganoxydoxyduls nicht verhindernde Substanz ersetzt werden. Das Gemenge kann auch bei Dunkelrothgluth gleichzeitig mit Luft und Salzsäuregas behandelt werden, wodurch sich das Verfahren continuirlich gestaltet.

K. W. Jurisch[4]) berichtete über Laboratoriumsversuche mit dem *de Wilde-Reychler'schen Chlorprocefs*[5]). Wird ein

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 22, 179. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 226 (D. R.-P. 53749). — [3]) Vgl. JB. f. 1890, 2674. — [4]) Chem. Centr. 1891a, 1013. — [5]) Vgl. voranstehenden Auszug.

calcinirtes Gemisch von Magnesiumsulfat und Magnesia mit Salzsäure behandelt, so entsteht eine Mischung von 64,93 Proc. Sulfat, 24,33 Proc. Chlorid, 10,02 Proc. Hydrat und 0,71 Proc. Oxyd, aus welcher durch Ueberleiten von Luft bei dunkler Rothgluth ein Gas mit 12 bis 16 Vol.-Proc. Chlor erhalten wird, dem indefs noch viel Wasserdampf und Salzsäure beigemengt ist. Enthält jedoch die ursprüngliche Mischung aufserdem 1 Mol. Manganchlorür, so hat das calcinirte Product die Zusammensetzung $MgSO_4 + Mg_3Mn_3O_8$. Beim Erhitzen dieses Productes in einem Chlorwasserstoffstrome geht es in eine weifse Masse, $2 MgSO_4 + (MgO + MgCl_2) + 2 MnCl_2$, über, aus welcher beim Erhitzen im Luftstrome auf 525° ein Gas mit constantem Gehalte von 20 Vol.-Proc. Chlor entweicht, das nur anfänglich geringe Mengen Wasser und Salzsäure mit sich führt. In den Versuchen sank der Gehalt des Chlors erst in der fünften Stunde auf 16 Vol.-Proc., in der sechsten auf 9 Vol.-Proc. und in der achten auf 4 Vol.-Proc. Es sinkt demnach der Chlorgehalt erst nach sechs Stunden auf den durchschnittlichen der Deacon'schen Gase.

A. Reychler [1]) hat Ausnutzungsversuche bei der *Herstellung von Chlor* nach den Verfahren von Weldon [2]), Dunlop [3]), Kühlmann [4]), sowie P. de Wilde und A. Reychler [5]) ausgeführt, welche zu Gunsten des letzten Verfahrens ausfielen.

R. Dormer [6]) hat folgendes Verfahren zur *Darstellung von Chlor* angegeben: Mangansuperoxyd, Salzsäure und Schwefelsäure läfst man auf einander einwirken. Das gebildete Mangansulfat wird mit Chlorcalcium [von der Regenerirung des Mangansuperoxydes nach Weldon [7]) oder Dunlop [3])] zu Manganchlorür und Calciumsulfat umgesetzt, sowie das Manganchlorür nach einer bekannten Art auf Mangansuperoxyd verarbeitet. Die Processe können auch soweit vereinigt werden, dafs man bei der Chlordarstellung direct schon das Chlorcalcium beifügt: $MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 + CaCl_2 = MnCl_2 + 2Cl + CaSO_4 + 2H_2O$.

---

1) Monit. scientif. [4] 5, 1249. — 2) JB. f. 1869, 1031; f. 1871, 1009; f. 1882, 1391, 1405; f. 1885, 2054, 2074. — 3) Nicht in den JB. übergegangen. — 4) JB. f. 1875, 1050. — 5) JB. f. 1890, 2674. — 6) Ber. (Ausz.) 1891, 101 (D. R.-P. 52 705). — 7) JB. f. 1882, 1391, 1405; f. 1885, 2054, 2074.

W. Crowder[1]) beschrieb ausführlich die *Fabrikation der Schwefelsäure* nach dem üblichen Verfahren und theilte eine Reihe von Beobachtungen über die *Vorgänge in den Schwefelsäurekammern* mit, auf welche hier jedoch nur gröfstentheils verwiesen werden kann. In einer längeren Versuchsreihe wurde der Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure und an Sauerstoff ziemlich constant befunden. Die Temperatur der Gase ist bei Verwendung besser zerkleinerter Kiese geringer als bei grofsstückigem Materiale. Die Absorption der nitrosen Dämpfe im Gay-Lussac-Thurm erfolgt durch eine Säure von 100° ebenso rasch und kräftig wie durch eine abgekühlte Säure.

A. Retter[2]) hat eingehende Untersuchungen an *Schwefelsäuresystemen* ausgeführt, wonach Er zu folgendem Endergebnisse gelangte: Die Anlage des Einkammersystems mufs, obgleich sie den mehrkammerigen Systemen gegenüber weniger Bleiaufwand erfordert, als eine nicht-ökonomische bezeichnet werden, weil ihre Productionskraft erheblich geringer ist und ihr Betrieb unregelmäfsiger verläuft, als in Anlagen mit mehreren Kammern. Schon die Theilung einer Kammer in zwei kleinere vermag die Productionsfähigkeit um etwa 40 Proc. zu erhöhen. Auf die Details der mit 30 Tabellen versehenen Publication kann hier nur verwiesen werden.

G. Lunge[3]) hat, unterstützt von R. Zalociecki und L. Marchlewski, auf Grund gröfserer Versuchsreihen Tabellen über die *Zersetzungsspannung nitroser Schwefelsäure* (d. h. Lösungen, welche Nitrosylschwefelsäure und daneben möglicher Weise freie Salpetrigsäure enthalten) veröffentlicht.

Die Arbeit von G. Lunge[4]) über die *Reduction von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure* (Auflösung von Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure) *durch Coaks* wurde auch an anderer Stelle[5]) mitgetheilt.

Nach einer Notiz im chemischen Centralblatt[6]) kann man

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 295. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 4. — [3]) Daselbst, S. 37. — [4]) JB. f. 1890, 2678 f. — [5]) Monit. scientif. [4] 5, 151. — [6]) Chem. Centr. 1891 b, 439.

Nordhäuser Schwefelsäure durch Einwirkung eines elektrischen Stromes von 0,1 Ampère auf Schwefelsäure von 66° Bé. in einem hierfür construirten *Apparat* gewinnen.

A. Fawsitt[1]) gab eine historische Zusammenstellung und kritische Besprechung der Versuche zur *Fixirung des Stickstoffs* (als Ammoniak- oder Cyanverbindungen).

O. Guttmann[2]) beschrieb das günstige Ergebniſs der Anwendung einer Doppelbatterie Seiner *Salpetersäure-Condensatoren*[3]) in einer Dynamitfabrik in England.

J. Redwood[4]) hat Versuche ausgeführt, den in den *sauren Rückständen der Oelwerke enthaltenen Stickstoff als Ammoniak zu gewinnen.* Zu diesem Zwecke wurden diese Rückstände mit Kalk neutralisirt und in eisernen Retorten mit überhitztem Dampf behandelt.

Parker und Robinson[5]) haben ein *elektrisches* Verfahren zur *Herstellung von Phosphor* angegeben. Danach wird in einem von einer Dynamomaschine gespeisten elektrischen Ofen ein Gemenge von *Metaphosphorsäure* und Kohle, oder ein solches von Calciummetaphosphat mit Kohle, erhitzt. Neben Phosphor entstehen im ersteren Falle Kohlensäure, Phosphorwasserstoff und Wasser, im letzteren Falle Tricalciumphosphat und Kohlenoxydgas.

J. B. Readmann[6]) hat Versuche der *Darstellung von Phosphor* aus *Phosphaten*, Kohle und Kieselsäure (Sand) ausgeführt. Die mit basischer Schlacke gemachten Proben ergaben ungenügende Resultate. Ein günstigeres Ergebniſs lieferten die Versuche mit natürlichen Kalkphosphaten, Coaks und reinem Sand.

Derselbe[7]) hat Seine Versuche[8]) der directen *Darstellung von Phosphor* aus Phosphaten, Sand und Kohle fortgesetzt und nunmehr gefunden, daſs auch Thonerdephosphate (wie Redondaphosphat) hierzu geeignet sind, während Thomasschlacke sich als ungeeignetes Material erwies. Versuche, den Proceſs in

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 172; Chem. Soc. Ind. J. 9, 30. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 238. — [3]) JB. f. 1890, 2680. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 108. — [5]) Monit. scientif. [4] 5, 1178. — [6]) Daselbst, S. 148; Chem. Soc. Ind. J. 9, 473. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 445. — [8]) JB. f. 1890, 2680.

Retorten oder Hochöfen vor sich gehen zu lassen, scheiterten an der zu niedrigen hierin erreichbaren Temperatur. Dagegen erwiesen sich nach den mit Parker ausgeführten Versuchen elektrische Schmelzöfen sehr vortheilhaft. Insbesondere eignete sich dazu eine Reihe kleiner Schmelzöfen. Die Ausbeute betrug 86 Proc. des eingeführten Phosphors.

Die Silesia, Verein chemischer Fabriken in Ida- und Marienhütte bei Saarau (Schlesien)[1]) hat ein Verfahren zur Nutzbarmachung des beim *Aufschliefsen fluorhaltiger Phosphate* auftretenden *Fluorsiliciums* durch Darstellung von *künstlichem Kryolith* angegeben. Das sich derart entwickelnde Fluorsilicium wird durch Einleiten in Wasser in eine Lösung von Kieselfluorwasserstoff übergeführt, sodann letztere durch Behandeln mit Thonerdehydrat und kohlensauren oder kaustischen Alkalien in ein Gemisch von künstlichem Kryolith und Kieselsäure umgewandelt, welches in der Milch- und Emailleglasfabrikation Verwendung finden soll.

W. Müller[2]) empfahl als neues Reinigungsmittel die *Pflanzenblutkohle.* Dieselbe wird durch vorsichtige Calcination alkalischer Laugen, wie sie beim Behandeln von Holz und ähnlichen Stoffen in der Wärme unter hohem Druck mit stark alkalischen Flüssigkeiten entstehen, gewonnen. Flüssigkeiten, welche mit dieser Kohle geklärt werden sollen, dürfen höchstens eine 0,04 g Kalk entsprechende Alkalinität besitzen; saure Reaction dagegen steht der Klärung nicht entgegen. Die Pflanzenblutkohle soll an Stelle der Blut- oder Knochenkohle Verwendung finden.

M. Pöpel[3]) berichtete über einen eigenthümlichen Fall der *Selbstentzündung von Schwefelkohlenstoff* in einem Destillirapparate durch Reibung der Gase an einem gebogenen Schenkel eines Rohres, und theilte einige Versuche über die Selbstentzündlichkeit dieses Lösungsmittels mit. Danach entzündet sich Schwefelkohlenstoff an blankem *Kupfer* schon bei 96 bis 98°, während bei mit Thon überstrichenen Flächen eine Entzündung nicht herbeigeführt werden konnte. Ebenso entzündet sich diese

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 102 (D. R.-P. 53 045). — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 14. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 822.

Verbindung im Gemenge mit Luft an Eisenröhren, welche von Dampf mit 3 bis 4 Atmosphären durchströmt werden. Je ärmer das Gemisch jedoch an Schwefelkohlenstoff ist, um so höher liegt die Entzündungstemperatur, um so mehr erscheint aber dann der Vorgang als Explosion. Aus weiteren Beobachtungen geht hervor, dafs in Räumen, in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, alle Dampfrohre, Hähne, Ventile auf das Sorgfältigste umkleidet werden sollen. Ferner ist zu empfehlen, ohne Druck und mit guter Kühlung zu arbeiten.

H. N. Warren[1]) hat in Verfolgung Seiner Studien[2]) über *Siliciumwasserstoff* nunmehr gefunden, dafs bei der Einwirkung starker Inductionsfunken auf das eine Röhre passirende Gas sich *Häute* von reinem *Silicium* abscheiden. Wird Siliciumwasserstoff gemengt mit Kohlengas der gleichen Einwirkung ausgesetzt, so scheiden sich Häute ab, die aus Kohlenstoff und Silicium bestehen. Der Siliciumwasserstoff wurde gewonnen durch Ueberleiten von Fluorsilicium über erhitztes Magnesium, bis die Hälfte des letzteren verbraucht war, Reinigen der Silicium-Magnesiumlegirung durch Schmelzen unter einem Gemische von Magnesium-, Natrium- und Kaliumchlorid, sowie Zersetzen der Legirung mit Essigsäure. Das Kohlenstoffsilicium soll zur Herstellung haltbarer Kohlenfäden für elektrische Lampen verwendet werden.

R. Espenschied[3]) gab ein Verfahren zur *Darstellung von Kalilauge* aus Kaliumsulfat an. Danach wird eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumsulfat mit einer der Hälfte des gelösten Salzes äquivalenten Menge zu steifen Brei gelöschten Kalkes ohne Erwärmen verrührt, und die Flüssigkeit durch Zugabe von Kaliumsulfat stets mit diesem Salze gesättigt erhalten. Man kann anfänglich auch bei 50° arbeiten, mufs dann aber die Flüssigkeit während des Verrührens abkühlen lassen. Nimmt die alkalische Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht mehr zu, so wird sie vom Gyps getrennt und eingedampft, worauf das Kaliumsulfat auskrystallisirt und ein von diesem freies Kali gewonnen wird.

---

[1]) Chem. News 63, 241. — [2]) JB. f. 1888, 538, 539. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 427 (D. R.-P. 55 177).

M. Thomson[1]) beschrieb die *Salzindustrie von Indien.*

J. W. Dupré[2]) hat Sich ein Verfahren zur *Darstellung von Kaliummagnesiumsulfat und Chlorkalium* durch combinirte Verarbeitung von *Kainit*, *Sylvinit* (aus 70 bis 75 Chlornatrium und 30 bis 35 Chlorkalium bestehend) u. s. w. patentiren lassen. Danach wird die von der Kainitverarbeitung herrührende Mutterlauge oder eine heifse Kainitlösung in zwei Theile getheilt; ein Theil davon ($^1/_3$ bis $^1/_2$) sodann in der Siedehitze am besten mit so viel Sylvinit behandelt, dafs auf 1 Mol. des zur Herstellung des gesammten Laugenquantums angewendeten Kainits 1 Mol. Chlorkalium kommt. Die so erhaltene heifse Lösung, vom ungelöst gebliebenen Steinsalz des Sylvinits getrennt, wird nun mit dem Gesammtrest der ursprünglich angewendeten Kainitlösung, resp. Mutterlauge vermischt; beim Erkalten scheidet sich chlornatriumfreies Kaliummagnesiumsulfat aus. Durch Verdampfen der von letzterem Salze getrennten Lauge gewinnt man das Chlorkalium des Sylvinits in Form von *Carnallit.*

Stolle[3]) berichtete über das Vorkommen von *Stickstoffverbindungen (Salmiak) in den Stafsfurter Salzen.* Roh*carnallit* enthält bis zu 0,008 Proc., künstlicher Carnallit bis zu 0,012 Proc. Salmiak. Die Endlauge war salmiakfrei. Ein von Langbein eingesendeter künstlicher Carnallit von Stafsfurt enthielt 35,2 Proc. Wasser, 34,6 Proc. Chlormagnesium, 23,9 Proc. Chlorkalium, 2,0 Proc. Chlornatrium und 3,8 Proc. Chlorammonium.

H. Precht[4]) beobachtete grofse, durchsichtige *Steinsalzkrystalle* aus dem Salzbergwerke Neu-Stafsfurt 1. in reinen Octaëdern, 2. in Combinationen von Octaëdern und Hexaëdern, 3. in Combinationen von Octaëdern, Hexaëdern und Pyramidenwürfeln, sowie 4. in Combinationen von Hexaëdern und Pyramidenwürfeln. Bei der letztgenannten Combination waren die Pyramidenwürfelflächen offenbar nur durch Auflösen des Würfels gebildet worden.

H. N. Warren[5]) beschrieb eine neue Methode zur *Herstellung*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 981. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 171 (D. R.-P. 53 237). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 625. — [4]) Daselbst, S. 293. — [5]) Chem. News 63, 290.

von Natrium- und Kaliumnitrit. Nach diesem Verfahren wird in einem Gefäfs platinirter Asbest befestigt und unter eventuellem Erwärmen Ammoniakgas nebst Sauerstoff darin eingeleitet. Das sich bildende Ammoniumnitrit kann danach mit Aetzalkalilaugen zu den Nitriten des Kaliums oder Natriums umgesetzt werden, während das entweichende Ammoniak von Neuem in den Procefs geführt wird.

T. M. Chatard [1]) schrieb eine neue, umfangreiche Abhandlung über die *natürliche Soda*, ihr Vorkommen und ihre Ausnutzung. Aus den ausgeführten Untersuchungen konnte Er folgende Schlüsse ziehen: 1. Die natürliche Soda wird theilweise bei der directen Zerstörung der Felsen durch Luft und Wasser gebildet, wobei zeitweise Hitze und Druck mitwirken; theilweise entsteht sie nachträglich durch Zersetzungen, welche entweder im Boden oder in geschlossenen Bassins verlaufen. Diese Zersetzungen werden sehr beeinflufst durch die Wirkung der organischen Substanzen. 2. Die natürliche Soda ist eine bestimmte Verbindung von je 1 Mol. Natriumcarbonat und Natriumdicarbonat; die sie begleitenden anderen Salze sind nur als Verunreinigungen aufzufassen. Die Existenz der sogenannten Sesquicarbonate ist sehr zweifelhaft. 3. Das Mineral *Urao* ist die reine Form der natürlichen Soda und mag „*Tetra-trita-*“ oder „*Tetrita-Carbonat*“ genannt werden. Die Carbonate des Natriums sind nunmehr nur folgende drei: Monocarbonat, Tetritacarbonat und Dicarbonat. 4. Die Natur und die Eigenschaften des Urao ergaben die Art und Weise, wie die natürliche Soda von den begleitenden Salzen gereinigt werden kann. Die beschriebene Reinigungsmethode, wie sie am Owens See üblich ist, ist einfach und gut, doch ist die Ausbeute nicht grofs. Er gab zum Schlusse praktische Winke, welche bei der technischen Ausnutzung der natürlichen Soda berücksichtigt werden sollten.

J. Leith [2]) berichtete über die *Benutzung des Calciumsulfhydrates in der Fabrikation von Soda und Nebenproducten* nach

---

[1]) Bull. of the United States Geological Survey Nr. 60, 27 bis 101. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 214; Monit. scientif. [4] 5, 1166.

dem Verfahren von Haddock und Leith. Dieses Verfahren bezweckt, die Vortheile des Leblanc-Sodaprocesses mit jenem des Ammoniaksodaprocesses zu verbinden. Chlornatrium wird mit Schwefelsäure zu Natriumsulfat und Salzsäure umgesetzt, sowie letztere vollständig gewonnen. 56 Proc. des Natriumsulfates werden dann nach dem Leblanc-Verfahren auf Soda verarbeitet und das hierbei als Nebenproduct erhaltene Schwefelcalcium durch Anrühren mit Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff in leicht lösliches Calciumsulfhydrat übergeführt. Die Lösung des letzteren Körpers wird dann mit dem zweiten Theile des Natriumsulfates so vermischt, dafs durch anfänglichen Zusatz geringer Mengen des Sulfhydrates zur Sulfatlösung das in letzterer enthaltene Eisen vollständig abgeschieden wird, worauf durch Hinzufügen des Restes von Sulfhydratlösung ein weifser Gyps (Annalin) erhalten werden kann. Die Lösung des nunmehr entstandenen Natriumsulfhydrates wird mit Kohlensäure zersetzt: der gröfste Theil des Natriumdicarbonats krystallisirt aus und Schwefelwasserstoff entweicht, welcher theils auf Schwefel verarbeitet, theils zur Herstellung des Calciumsulfhydrates benutzt wird. Endlich werden die noch Natriumcarbonat enthaltenden Mutterlaugen eingedampft und aus denselben durch weiteres Einleiten von Kohlensäure Natriumdicarbonat gewonnen, oder sie werden auf Krystallsoda verarbeitet. Die bei diesem Verfahren nothwendige Kohlensäure wird entweder durch Erhitzen des Natriumcarbonates oder aus Kalköfen gewonnen.

H. Schreib[1]) hat vorgeschlagen, zu den Chlornatrium und Chlorcalcium enthaltenden *Abfalllaugen des Ammoniaksodaprocesses* Natriumsulfat hinzuzufügen, wodurch ein in der Kartonfabrikation als Füllmaterial gut verwendbarer *Gyps* neben einer in den Sodaprocefs zurückführbaren Chlornatriumlösung entsteht. Die Zersetzung der Abfalllaugen kann jedoch auch mit Schwefelsäure oder saurem Natriumsulfat vorgenommen und so einerseits Gyps, andererseits Salzsäure gewonnen werden.

In der Chemikerzeitung[2]) wurden ältere Versuche[3]) mit-

---

[1]) Chem. News **64**, 4. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 821. — [3]) Chem. News **37**, 56 (1878); nicht in den JB. übergegangen.

getheilt, den *Ammoniaksodaschlamm* unter Benutzung von Mirabit, ($Na_2SO_4 + 10 H_2O$), oder von Tangasche auf Gyps (Annaline), Kochsalz und andere verwerthbare Producte zu verarbeiten. Aus diesem Berichte seien hier nur die Zusammensetzungen der an Jütlands Küsten vorkommenden *Tangarten* (*Zostera marina*, *Fucus vesiculosus* und *serratus*) angegeben:

	Zostera marina	Fucus vesiculosus
Organische Bestandtheile . .	63,34 Proc.	76,35 Proc.
Asche	36,66 „	23,65 „
Stickstoff in den organischen Bestandtheilen	1,22 „	1,33 „
Feuchtigkeit	24,2 „	29,4 „
Zusammensetzung der Asche:		
Kali	3,18 „	2,70 „
Natron	6,57 „	3,94 „
Phosphorsäure	0,50 „	0,53 „
Chlor	6,92 „	2,61 „
Schwefelsäure	3,14 „	6,65 „
Sand und Kieselsäure	9,63 „	4,08 „
Unbestimmte Stoffe	6,72 „	3,14 „

H. Bauer[1]) gab ein Verfahren an zur *Darstellung von Soda, Thonerdehydrat und Fluorcalcium* aus Natrium-Aluminiumfluorid. 1 Thl. des Rohmateriales und 1 Thl. Calciumcarbonat werden hierfür mit 30 bis 40 Thln. Wasser unter Zugabe von etwas Soda, welche zur Einleitung der Reaction erforderlich ist, so lange gekocht, bis das Natrium-Aluminiumfluorid zersetzt ist. Nach der Filtration wird die Lösung bis zum Auskrystallisiren des Natriumcarbonates concentrirt, der Rückstand sodann auf Aluminiumsalze oder auf Fluoraluminium und Aluminium verarbeitet. Die Reaction erfolgt wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen: I. $Al_2F_6 . 6 NaF + 6 CaCO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 3 Na_2CO_3 + 6 CaF_2$; II. $Al_2(CO_3)_3 + 6 H_2O = Al_2(OH)_6 + 3 CO_2 + 3 H_2O$.

H. Schreib[2]) theilte ein neues Verfahren für die *Darstellung von Krystallsoda* mit. Dasselbe beruht auf der künstlichen Abkühlung einer heifs gesättigten Sodalösung in eigenen Apparaten, wodurch die Krystallisation in vier bis fünf Stunden beendigt ist.

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 32 (D. R.-P. 54824). — 2) Chemikerzeit. 1891, 522.

Th. Schmidt[1]) beschrieb ein von Ihm erfundenes Verfahren zur *Herstellung von Sodakrystallen* von grofser Reinheit, und zwar durch Umkrystallisiren von Rohsoda unter Berücksichtigung der Temperaturen des Wassers, welche auf die Ergiebigkeit des Verfahrens, resp. der Apparate von grofsem Einflufs sind. Die erhaltene Soda bildet kleine Krystalle.

E. L. Fleming[2]) beschrieb in einem Aufsatze die *Gewinnung und Verwerthung des Borax.*

J. T. Conroy[3]) hat die *Zersetzung des Strontiumcarbonates durch Hitze* studirt, wobei Er fand, dafs über der gewöhnlichen Bunsenflamme gar keine Zersetzung eintritt, während beim Erhitzen auf 1050° eine langsame, aber schliefslich vollständige Zerlegung des Carbonates in Strontiumoxyd und Kohlendioxyd stattfindet.

F. Laur[4]) hat Neuerungen im Verfahren und an den Apparaten zur *Herstellung von Natriumaluminat*, *Natriumsulfat* und *Natriumcarbonat* angegeben. Danach werden *Bauxit* und Kohle mit so viel Natriumsulfat geschmolzen, dafs aller Schwefel und alles Eisen als Schwefeleisen gebunden werden kann. Der Schmelze wird ferner so viel Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd hinzugefügt, dafs wenigstens ein Theil des normalen Aluminates sich bei der folgenden Auslaugung in das *Aluminat*, $Na_6Al_4O_9$, umsetzt. Die Auslaugung geschieht in einer Kugelmühle mit Filtrirvorrichtung unter Druck bei 140 bis 150°. Die Trennung der durch Kohlensäure ausgeschiedenen Thonerde von der Natriumcarbonatlösung wird im Scheidetrog und schliefslich in der Centrifuge vorgenommen.

Nach E. Augé[5]) gewinnt man nach folgendem Verfahren mit Vortheil *Natronalaun*: Einer Lösung von Thonerdesulfat wird die entsprechende Menge festen und entwässerten Natriumsulfates hinzugefügt und das Gemenge bis zu einer Dichte von 1,38 bis 1,45 eingedampft. Hierauf wird die noch warme Lösung auf eine

---

[1]) Chem. News 63, 275. — [2]) Daselbst, S. 74. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 104. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 131 (D. R.-P. 52 726). — [5]) Daselbst (Ausz.), S. 172 (D. R.-P. 53 570).

Bleiplatte oder polirte Marmorplatte in dünner Schicht ausgegossen; nach einiger Zeit wird dann die Lösung teigig. Man bringt nun den Teig auf schiefstehende, mit Ablaufrinnen versehene Bleiplatten und läfst ihn darauf ruhig stehen. Je dünner die Schicht war, um so rascher tritt im Teige Krystallbildung ein, wobei fortwährend Mutterlauge abläuft, welche fast alle Unreinigkeiten (Eisen) abführt. Die Krystalle werden endlich ausgeschleudert und schnell abgewaschen. — In einem Zusatzpatente führt E. Augé [1]) an, dafs bei Seinem früher patentirten Verfahren [2]) die Temperatur des Krystallisationsraumes stets über 10° und unterhalb 25° gehalten werden müsse, um ein entsprechendes Product zu erhalten. Soll der Alaun eisenfrei sein, so mufs eisenfreies Natriumsulfat (eventuell auch Disulfat oder Chlorid) verwendet werden.

O. Fröhlich [3]) hat ein Verfahren zur *Gewinnung von Doppelsalzen des Antimonfluorürs* [4]) direct aus den Rohmaterialien (Antimonerz und Flufsspath) mittelst Oxydationsmitteln angegeben. Danach wird ein inniges Gemenge von Antimonerz, Flufsspath und Alkali- oder Ammoniumnitrat in warme, verdünnte Schwefelsäure (von 50° Bé.) rasch unter Umrühren eingetragen. Die resultirende dicke, theilweise ölige Masse wird dann zur Lösung des Antimonfluorürs, Natriumdisulfates und Natriumfluorids mit Wasser ausgekocht, sowie die Lösung von dem Ungelösten (Gyps und Schwefel) getrennt. Nach dem Neutralisiren der letzteren mit Alkalien oder Ammoniak und Eindampfen derselben werden die bekannten Doppelsalze gewonnen. Der Procefs verläuft nach folgenden Gleichungen: I. a) $Sb_2S_3 + 3\,CaFl_2 + 2\,RNO_3 + 5\,H_2SO_4 = 2\,(SbFl_3HRSO_4) + 3\,CaSO_4 + 3\,S + N_2O_2 + 4\,H_2O$; b) $2\,(SbFl_3HRSO_4) + 2\,ROH = 2\,(SbFl_3R_2SO_4) + 2\,H_2O$. II. $Sb_2S_3 + 4\,CaFl_2 + 2\,RNO_3 + 4\,H_2SO_4 = 2\,(SbFl_3RFl) + 4\,CaSO_4 + N_2O_2 + 3\,S + 4\,H_2O$.

Gregory und Donald [5]) liefsen sich ein Verfahren zur

---

1) Ber. (Ausz.) 1891, 341 (D. R.-P. 52 836). — 2) JB. f. 1890, 2687 f. — 3) Ber. (Ausz.) 1891, 170 (D. R.-P. 53 618). — 4) Vgl. JB. f. 1888, 2861 f. — 5) Ber. (Ausz.) 1891, 226 (D. R.-P. 53 747).

Darstellung von magnetischem Eisenoxyd patentiren. Danach wird gut zerkleinertes Eisenerz *(Hämatit)* in einer Retorte zur Kirschrothgluth erhitzt und über dasselbe ein im hohen Grade kohlenstoffhaltiges Gas geleitet. Entzündet sich das ausströmende Gas, so ist die Reaction im Wesentlichen beendet. Das gewonnene Eisenoxyd soll als Filtermaterial verwendet werden.

J. Massignon und E. Vatel[1]) haben ein neues Verfahren zur *Darstellung von Chromaten* aus chromhaltigen Mineralien angegeben. Danach wird das sehr fein gepulverte Mineral mit Aetzkalk oder kohlensaurem Kalk und mit Chlorcalcium innig gemengt, dann getrocknet, im Kalkofen gebrannt und schliefslich zur Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur einen Monat lang der Luft ausgesetzt. Die Menge des Kalkes ist so berechnet, dafs sie genügt, die entstehende Chromsäure zu binden; die verwendete Chlorcalciummenge beträgt $^1/_3$ Aeq. der in Verwendung genommenen Menge Kalk. Die oxydirten Materialien werden schliefslich in systematischer Weise ausgelaugt, die Chlorcalciumlaugen entweder wieder verwendet oder zur Bleichromatfabrikation benutzt, während aus den Calciumchromatlaugen durch Umsetzung Kalium- oder Natriumchromat, resp. Alkalidichromate gewonnen werden.

E. Bergmann[2]) gab ein Verfahren zur *Herstellung von Cyanverbindungen* aus Ferrocyanverbindungen an. Danach wird eine neutrale oder saure, wässerige Lösung einer Ferrocyanverbindung mit so viel eines Silber- oder Kupfersalzes erwärmt, dafs sämmtliches Cyan an Silber oder Kupfer gebunden werden kann. Findet hierbei ein Kupferoxydsalz Verwendung, so mufs man noch ein Reductionsmittel hinzusetzen. Durch Behandlung des beispielsweise auf vorstehend beschriebene Weise erhaltenen Cyankupfers mit einem Alkali- oder Erdalkalisulfid oder einem Ferrocyanür der Alkalien werden die entsprechenden Cyankupferdoppelsalze (beispielsweise Baryumkupfercyanür) erhalten. Durch Sulfate oder Carbonate läfst sich in letzteren das Erdalkalimetall

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 371. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 430 (D. R.-P. 55 152).

(Baryum) durch andere Metalle ersetzen und sind derart anderweitige Doppelsalze (Kaliumkupfercyanür) darzustellen.

J. Hendrick[1]) fand in einem *unreinen Rhodankalium* 60,44 Proc. Chlorkalium.

G. Kaſsner[2]) empfahl zur rationelleren Gewinnung von *rothem Blutlaugensalz* die Benutzung des *bleisauren Calciums*[3]). Der Proceſs verläuft dann nach der Gleichung: $Ca_2PbO_4 + 2Fe(CN)_6K_4 + 4CO_2 = 2CaCO_3 + PbCO_3 + Fe_2(CN)_{12}K_6 + K_2CO_3$. Man kann auch das Calciumplumbat vorher mit Wasser anrühren und nach 24 stündigem Stehen mit heiſser Natriumcarbonatlösung in Bleisuperoxyd und Calciumcarbonat zerlegen, wobei dann Natronlauge als Nebenproduct erhalten wird.

E. Noelting und G. A. Palmar[4]) haben im technischen Xylol *Aethylbenzol* (als Di- und Pentabromäthylbenzol) und im technischen Xylidin *Amidoäthylbenzol* nachgewiesen.

J. D. Riedel[5]) hat die Beobachtung gemacht, daſs Aethyläther, entgegen älteren Angaben, in concentrirter Schwefelsäure löslich ist, und gründete daraufhin ein Verfahren zur *Abscheidung von Aethyläther aus Bromäthyl*. Da hierbei eine ziemliche Wärmeentwickelung eintritt, so muſs die Behandlung des Bromäthyls mit Schwefelsäure entweder in einem mit Rückfluſskühler versehenen Gefäſse, oder in einem geschlossenen starkwandigen Glaskolben vorgenommen werden.

C. Häuſsermann[6]) hat ein Verfahren zur *Herstellung von α-Trinitrotoluol*, ($CH_3 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4:6$), angegeben. Danach geht man mit Vortheil von dem *o,p-Dinitrotoluol* aus, welches man sehr leicht im reinen Zustande erhält, indem man zu 100 Thln. p-Nitrotoluol eine Mischung von 75 Thln. Salpetersäure (von 91 bis 92 Proc. HNO_3) mit 150 Thln. Schwefelsäure (von 95 bis 96 Proc. H_2SO_4) in dünnem Strahl unter beständigem Umrühren einflieſsen läſst. Hierbei erhält man die Temperatur bei 60 bis 65°. Sobald alle Nitrirsäure eingelaufen ist,

---

[1]) Chem. News 63, 130 (Corresp.). — [2]) Chem. Centr. 1891a, 255. — [3]) JB. f. 1889, 2661. — [4]) Ber. 1891, 1955. — [5]) Daselbst (Anz.), S. 105 (D. R.-P. 52982). — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 661.

erhitzt man eine halbe Stunde lang auf 80 bis 85° und trennt dann nach dem Erkalten die noch etwa 5 Proc. Salpetersäure enthaltende Abfallsäure vom Rohproduct. Die Ausbeute ist eine nahezu theoretische; isomere Körper bilden sich nicht, Oxydationsproducte nur in äufserst geringer Menge. Das o,p-Dinitrotoluol sowie das 1-2-6-Dinitrotoluol lassen sich mittelst Permanganat in die entsprechenden Dinitrobenzoësäuren überführen. Zur Gewinnung des Trinitrotoluols löst man den Dinitrokörper unter Anwendung gelinder Wärme in der vierfachen Menge Schwefelsäure (von 95 bis 96 Proc. H_2SO_4), setzt dieser Lösung unter guter Abkühlung das einundeinhalbfache Gewicht (vom Dinitrotoluol) an Salpetersäure (von 90 bis 92 Proc. HNO_3) hinzu und erwärmt unter Umrühren auf 90 bis 95°. Bei mäfsiger Gasentwickelung scheidet sich an der Oberfläche ein gelbes Oel ab. Nach vier bis fünf Stunden unterbricht man die Operation, läfst erkalten, wäscht nach dem Abziehen der Abfallsäure den Rückstand mit heifsem Wasser, sowie verdünnter Sodalösung und krystallisirt eventuell aus Alkohol um. Man erhält so das Trinitrotoluol in grofsen, stark glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkte 81,5°.

E. Börnstein und S. Kleemann[1]) haben gefunden, dafs sowohl das *m-Xylidin* als auch das *o-Xylidin* mit Schwefeldioxyd krystallisirte Verbindungen eingehen, während das p-Xylidin eine solche krystallinische Verbindung nicht entstehen läfst. Auf diese Beobachtung hin gründeten Sie ein Verfahren zur *Trennung der im Handelsxylidin enthaltenen Isomeren.* Zu diesem Zwecke wird in das Handelsxylidin bis zur Sättigung Schwefeldioxyd eingeleitet; nach längerem Stehen und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner, gelblicher Nadeln. Die Masse wird abgeschleudert oder abgeprefst, die ablaufende Flüssigkeit eventuell nochmals in gleicher Weise behandelt, das schliefslich resultirende Oel sodann für sich oder mit Wasser erwärmt, wodurch die überschüssige schweflige Säure entfernt wird und reines p-Xylidin zurückbleibt. Aus dem krystallisirten Antheil werden

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 486 (D. R.-P. 56 322).

die freien Basen durch Erwärmen mit Wasser gewonnen; ihre Trennung geschieht sodann mit der molekularen Menge (oder etwas mehr) einer stärkeren Mineralsäure, wie Salzsäure. Nach längerem Stehen krystallisirt nur das Salz des m-Xylidins aus, während das o-Xylidin gelöst bleibt.

Nach einem Patente[1]) der Farbenfabriken vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld erhält man das *Methylphenacetin* (am Stickstoff methylirtes p-Acetphenetidin) durch Eintragen der berechneten Menge Natrium in einer Lösung von p-Acetphenetidin in Xylol und Behandeln des ausgeschiedenen Phenacetinnatriums mit Jodmethyl. Zur Reinigung der Verbindung von einem mitentstehenden öligen Körper filtrirt man das Reactionsproduct von Jodnatrium ab, destillirt im Dampfstrom das Xylol ab, trocknet das zurückbleibende Oel und destillirt es schliefslich unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum. Bei 295 bis 305° destillirt das Methylphenacetin als farbloses, bald erstarrendes Oel über. Durch Absaugen auf Thonplatten und Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol gewinnt man es in Form farbloser Krystalle vom Schmelzpunkte 40°, welche in Wasser mäfsig, in ätherischen Lösungsmitteln leicht löslich sind, von der Formel $C_6H_4[OC_2H_5, N(CH_3)COCH_3]$.

Dieselben Farbenfabriken[2]) haben ein Verfahren zur *Darstellung von amidobenzylirten Basen* angegeben. Danach gelingt die bisher undurchführbare Reduction der Nitrobenzylbasen (wie Nitrobenzylanilin) quantitativ, wenn man dieselben in einer Lösung einer aromatischen Base (wie Anilin, Toluidin u. s. w.) dem gewöhnlichen Reductionsprocesse mit Eisenfeilen und Salzsäure unterwirft. Aus dem Reductionsproduct wird der Eisenschlamm mit Soda entfernt, und werden die Basen mit Dampf abgetrieben, sowie der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Art wurden folgende Basen gewonnen: *p-Amidobenzylanilin*, *p-Amidobenzyläthylanilin*, *p-Amidobenzylmethylanilin*, *p-Amidobenzyl-o-toluidin*, *p-Amidobenzyl-m-xylidin*, *p-Amidobenzylbenzidin*, *p-Amidobenzyl-p-phenylendiamin*, *p-Amidobenzyl-o-anisidin*, *p-Amidobenzyltolidin*.

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 232 (D. R.-P. 53753). — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 684 (D. R.-P. 56908).

Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. [1]) haben ein Verfahren zur *Darstellung von Phenylhydrazinderivaten* angegeben. Danach wird Natriumäthylat (1 Mol.) mit Essigäther (3 Mol.) überschichtet und hierzu Ameisensäureäther (1 Mol.) hinzugefügt. Nach 12 stündigem Stehen in Eiswasser versetzt man das zu einem Brei erstarrte Product mit Eiswasser und Aether, schüttelt es durch und läfst die alkalische Lösung sodann in eine essigsaure von Phenylhydrazin (1 Mol.) einlaufen. Es scheidet sich ein *Hydrazon*, $C_6H_5NH-N=CH-CH_2-CO_2C_2H_5$, als krystallinisch erstarrendes Oel aus [2]). Erhitzt man das Oel mit Toluol längere Zeit, so krystallisiren beim Erkalten derbe Krystalle eines *Pyrazolons* vom Schmelzpunkte 152 bis 154° aus.

C. F. Böhringer und Söhne [3]) haben ein Verfahren zur Darstellung von *Dehydromethylphenylpyrazin* angegeben. Dasselbe besteht darin, dafs das durch Condensation von β-Halogenpropionsäure, beziehungsweise deren Ester, und Phenylhydrazin erhaltene Phenylpyrazin mittelst schwach wirkender Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd) in *Dehydrophenylpyrazin*, und letzteres durch Methylirung in das *Dehydromethylphenylpyrazin* übergeführt wird. Die Condensation geht bei den freien Säuren derart vor sich, dafs man äquivalente Mengen β-Halogenpropionsäure und Phenylhydrazin in Lösung (Wasser, Alkohol, Benzol) so lange im Wasserbade erwärmt, bis kein Phenylhydrazin mehr nachweisbar ist. Bei Verwendung der Ester geschieht die Condensation in schwach alkalischer Lösung. Die Oxydation des in beiden Fällen mit Wasser abgeschiedenen Phenylpyrazins geschieht derart, dafs man 20 g des Körpers in 500 g Chloroform (oder Benzol) auflöst und mit 32 bis 35 g trockenem Quecksilberoxyd behandelt. Das schliefslich durch Erhitzen des Dehydrophenylpyrazins mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° erhaltene Dehydromethylphenylpyrazin krystallisirt aus Chloroform in grofsen Formen vom Schmelzpunkte 120°. Es ist in Wasser leicht löslich und besitzt

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 483 (D. R.-P. 55 117). — [2]) JB. f. 1887, 2591. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 234 (D. R.-P. 53 834).

stark basische, sowie auch ausgezeichnete antipyretische Eigenschaften.

R. Hirsch[1]) hat ein Verfahren zur *Trennung von Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin*, wie diese bei der Reduction aus dem Gemenge von Nitrobenzol und o-Nitrotoluol, sowie Umlagerung der entstandenen Hydrazokörper entstehen, aufgefunden. Danach werden 15 kg der Basen mit 1000 Litern Wasser aufgekocht und siedend heifs filtrirt. Der Rückstand, nochmals mit 400 Litern Wasser ausgekocht, ist reines Tolidin. Die vereinigten Lösungen kühlt man auf 25° ab und filtrirt von der hierbei entstehenden Ausscheidung A ab. Das Filtrat wird mit 1,5 kg Schwefelsäure gefällt; der entstehende Niederschlag B besteht aus etwa 85 Proc. Methylbenzidinsulfat und 15 Proc. Benzidinsulfat. Er wird abfiltrirt; das Filtrat neutralisirt man mit Natronlauge und benutzt es zu einer zweiten wie dritten Auskochung der Ausscheidung A. Bei einer vierten Auskochung giebt die erkaltete und filtrirte Lösung nicht mehr auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort einen reichlichen, pulverigen, sondern erst nach einigen Secunden einen geringen schimmernden Niederschlag als Zeichen, dafs der Rückstand reines Benzidin ist. Die vereinigten Niederschläge B werden mit 3,5 kg Aetznatron und 400 kg Wasser dreimal ausgekocht. Benzidin bleibt fast ungelöst, und aus den drei Krystallisationen werden etwa 8,5 kg Methylbenzidin rein erhalten.

Dahl und Comp.[2]) haben ein Verfahren zur *Darstellung von Dinitrodibenzylbenzidin* und *Dinitrodibenzyltolidin*, sowie Ueberführung derselben in *Diamidodibenzylbenzidin* und *Diamidodibenzyltolidin* angegeben. Danach läfst man p-Nitrobenzylchlorid auf Benzidin oder Tolidin einwirken und reducirt die entstandenen Körper mit Zinn und Salzsäure bei 90 bis 100°. Das Dinitrodibenzylbenzidin bildet ein braunes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Eisessig unlöslich ist; das Diamidodibenzylbenzidin ferner ein amorphes Pulver, welches in Wasser schwer,

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 282 (D. R.-P. 54112). — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 135 (D. R.-P. 53282).

in Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich ist; das Chlorhydrat und auch das Sulfat der Base sind in Wasser leicht löslich. Das Dinitrodibenzyltolidin bildet ein braungelbes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Das Diamidodibenzyltolidin erscheint dagegen als ein weifses, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches Pulver, und sind dessen Chlorhydrat wie Sulfat ebenfalls in Wasser leicht löslich. Beide Diamidokörper lassen sich diazotiren und in direct färbende Baumwollfarbstoffe überführen.

M. Lange[1]) hat gefunden, dafs das m-Oxydiphenylamin[2]) beim Kochen seiner alkalischen Lösungen mit Schwefel oder Polysulfiden in ein *Thiooxydiphenylamin* übergeht, welches zur Classe der Disulfide gehört. Aus der alkalischen Flüssigkeit läfst sich die neue Substanz mittelst Säuren oder sauren Salzen (Natriumdicarbonat) abscheiden; sie bildet dann ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses, in Alkalien leicht, in Ammoniak und Alkalicarbonaten schwerer lösliches Pulver. Dieses Thiooxydiphenylamin löst sich ferner leicht in Alkalisulfiden, Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol, nicht dagegen in Benzin. Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 155°.

Nach E. Täuber[3]) geht das Diamidobenzidin[4]) durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck mit Ammoniakabspaltung in ein *Diamidocarbazol* über, welches Baumwolle direct färbende Azofarbstoffe liefert. In gleicher Weise erhält man aus Diamidotolidin ein *Diamidodimethylcarbazol*. Das Diamidocarbazol krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden, flachen Nadeln, welche ungefähr bei 230° schmelzen; das Sulfat dieser Base ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Das methylirte Product bildet ein in feinen, weifsen Nadeln krystallisirendes salzsaures und ein ähnliches schwefelsaures Salz. Letzteres ist in Wasser bedeutend leichter löslich als das Diamidocarbazolsulfat. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol und besitzt den Schmelzpunkt 280°.

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 104 (D. R.-P. 52827). — [2]) JB. f. 1883, 918 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 847 (D. R.-P. 58165). — [4]) JB. f. 1890, 990.

M. Lange[1]) hat gefunden, dafs die *α-Naphtylaminoxamin säure*[2]) beim Nitriren mit der sechsfachen Menge concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,36) oder mit einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure quantitativ die *α-Mononitro-α-naphtylamin-oxaminsäure* liefert, welche aus heifsem Wasser und Alkohol in hellgelben, feinen Nadeln krystallisirt und einen Schmelpunkt von 190 bis 195° besitzt. Beim Erwärmen mit Alkalien, Alkali-carbonaten oder mit verdünnten Mineralsäuren entsteht aus dieser Säure glatt das *α-Mononitro-α-naphtylamin*, welches identisch mit dem von Liebermann dargestellten Körper[3]) ist.

R. Hirsch[4]) erhielt durch Eintragen von salpetersaurem β-Naphtylamin in die vierfache Menge stark abgekühlten Schwefel-säuremonohydrats, unter allmählichem Zusatz der doppelten Menge 20procentiger rauchender Schwefelsäure, zwei *Mononitro-β-naphtylamine.* In beiden Verbindungen steht die Nitrogruppe in einer α-Stellung der anderen Kernhälfte. Das eine Product schmilzt bei 143°, ist selbst schwer löslich und behält diese Eigenschaft auch in den Salzen bei; das andere dagegen ist leichter löslich und schmilzt bei 105°. Die Trennung beider Isomeren kann auch durch fractionirtes Fällen mit Soda erfolgen. Der Schmelzpunkt der *Acetylverbindungen* beider Nitro-β-naphtyl-amine liegt bei 197°.

Landshoff und Meyer[5]) haben ein Verfahren zur Darstellung einer *Mono- und Disulfosäure des α-Naphtylamins* angegeben. Erhitzt man demgemäfs ein Alkalisalz der *Naphtionsäure* unter Ueberleiten eines langsamen Kohlensäurestromes einige Zeit auf 200 bis 250°, so geht dasselbe glatt in das Salz einer neuen *isomeren* Säure über. Die letztere selbst ist in Wasser leichter löslich als die Naphtionsäure; die verdünnten Lösungen ihrer Salze zeigen eine schwach röthliche Fluorescenz. Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk oder mit Mineralsäuren spaltet die neue Säure α-Naphtylamin ab. Durch Behandeln dieser

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 849 (D. R.-P. 58227). — [2]) JB. f. 1873, 781 f. — [3]) Daselbst, S. 715. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 812 (D. R.-P. 57491). — [5]) Daselbst (Ausz.) S. 682 (D. R.-P. 56563).

Säure mit rauchender Schwefelsäure oder Monochlorhydrin entsteht eine Disulfosäure, welche in verdünnter wässeriger Lösung eine charakteristische blaugrüne Fluorescenz besitzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° geht diese Säure unter Abspaltung einer Sulfogruppe in die Laurent'sche (1,4)-Säure [1]) über.

C. Immerheiser [2]) erhielt eine *Mononitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure* durch Eintragen von β-Naphtylaminsulfosäure in die zehnfache Menge concentrirter Schwefelsäure und Versetzen der Mischung mit einem Gemenge von starker Salpetersäure und Schwefelsäure unter Kühlung. Nach 12 stündigem Stehen wird in Wasser gegossen, wobei sich die Nitrosäure ausscheidet. Zur Reinigung wird dieselbe in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses aus concentrirter Lösung umkrystallisirt. Das Ammoniumsalz bildet Nädelchen, die freie Säure einen gelblichbraunen Niederschlag, der Wolle und Seide gelb färbt.

The Clayton Aniline Co., Limited in Clayton [3]), nahm ein Patent auf ein Verfahren zur *Trennung zweier isomerer Sulfosäuren des Phenyl-β-naphtylamins.* Bei der Herstellung von Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure [4]) entstehen danach zwei neue Sulfosäuren, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit der Ammoniumsalze leicht von einander trennen lassen; die *Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure A* bildet das schwer lösliche Ammoniumsalz, während die *Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure B* das leicht lösliche isomere Salz liefert. Das *Natriumsalz* der Säure A krystallisirt in Nadeln, welche wahrscheinlich kein Krystallwasser enthalten, und löst sich in 4,25 Thln. kochenden Wassers; eine gesättigte Lösung enthält bei 100° 19 Proc. trockenes Salz; die alkoholische Lösung desselben fluorescirt nicht. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in Platten; 100 Thle. einer bei 20° gesättigten Lösung desselben enthalten 0,42 Thle. trockenes Salz. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in Nadeln, die *Kalk-* und *Barytsalze* bilden beinahe unlösliche, amorphe Niederschläge, und das *Kupfer-*

---

[1]) JB. f. 1849, 440. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 686 (D. R.-P. 57023). — [3]) Daselbst (Ausz.), S. 178 (D. R.-P. 53649). — [4]) Vgl. JB. f. 1889, 2667.

salz bildet in Wasser lösliche Krystalle. Das *Natriumsalz* der Säure B krystallisirt in Platten mit 3 Mol. Wasser und löst sich im gleichen Gewicht kochenden Wassers auf; eine bei 104° gesättigte wässerige Lösung enthält 48,3 Proc. desselben; die alkoholische Lösung zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in langen Nadeln; dessen bei 20° gesättigte Lösung enthält 53,9 Proc. trockenes Salz. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche in Wasser löslich sind. *Baryum*- und *Kupfersalz* sind beinahe unlösliche Niederschläge. Demnach sind diese Säuren von der Zimmer'schen Säure [1]) verschieden. Die Säuren geben Azofarbstoffe, deren Nüancen wesentlich verschieden sind. Das Verhältnifs, in dem sich die beiden Säuren bilden, hängt von der bei der Sulfurirung angewendeten Temperatur ab; bei niederer Temperatur bildet sich mehr Säure A als bei höherer; bei 15 bis 20° erhält man auf 4 Thle. dieser Säure ungefähr 6 Thle. der Säure B.

Dieselbe Company [2]) gab ein Verfahren zur Darstellung von zwei isomeren *o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren* [3]) an. Danach entsteht bei Sulfurirung von o-Tolyl-β-naphtylamin mit der drei- bis fünffachen Menge Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 25 bis 45° ein Gemisch von Monosulfosäuren, welches durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze der darin enthaltenen Säuren getrennt werden kann. Die *o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäure A* (A-Säure) giebt ein fast unlösliches *Calciumsalz* und ein in weifsen, kugelförmigen Drusen krystallisirendes *Natriumsalz*, welches letztere in heifsem Wasser leichter löslich ist, als in kaltem (100 Thle. Wasser von 10° lösen 2,2 Thle. des Salzes). Das Kalksalz bildet schöne silberglänzende, nadelförmige Blättchen; das *Baryumsalz* ist ebenfalls schwer löslich. Aus der Lösung des Natronsalzes fällt Essigsäure die Säure in Form feiner silberglänzender Blättchen aus, welche sich in kaltem Wasser schwer lösen. Das *Natriumsalz der o-Tolyl-β-naphtyl-*

---

[1]) JB. f. 1889, 2667. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 809 (D. R.-P. 57 370). — [3]) JB. f. 1887, 1128.

aminmonosulfosäure B scheidet sich beim Versetzen einer Lösung des in heifsem Wasser ziemlich leicht löslichen *Calciumsalzes* mit verdünnter Sodalösung aus der heifs filtrirten Lösung in schönen silberglänzenden Blättchen aus, von welchen 2,09 Thle. bei 15° in 100 Thln. Wasser löslich sind. Das Kalksalz und das *Baryumsalz* sind in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich; sie bilden silberglänzende Blättchen. Die freien Säuren sind beide in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. [1]) haben ein Verfahren zur *Darstellung von Amidooxynaphtalindisulfosäure und Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure* angegeben. Danach lassen sich in der *β-Naphtylamintrisulfosäure*, welche entsteht, wenn man die *β*-Naphtoltrisulfosäure [2]) nach dem im deutschen Patente 27 378 [3]) angegebenen Verfahren oder mit Ammoniak [4]) behandelt, durch Schmelzen mit Alkali successive zwei Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzen. Die freie *Amidooxynaphtalindisulfosäure* und ihre Salze sind in Wasser leicht löslich. Die sauren Salze besitzen in Lösung eine violettblaue Fluorescenz, die auf Alkalizusatz in Blaugrün umschlägt. In der neutralen Lösung der Salze erzeugt Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung; mit Chlorkalk entsteht anfänglich auch eine braune Farbe, die jedoch auf Zusatz von mehr Chlorkalk verschwindet. Die freie Säure liefert, mit salpetriger Säure behandelt, eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, hellgelbe *Diazoverbindung*. Steigert man die Temperatur der Alkalischmelze auf 240 bis 280°, so bildet sich aus der vorigen Säure die *Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure*, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, deren Alkalisalze sich hingegen leicht mit blauvioletter Fluorescenz auflösen. In den neutralen Salzlösungen erzeugen Eisenchlorid und Chlorkalk ebenfalls braune Färbungen; die *Diazoverbindung* dieser Dioxysäure ist jedoch ponceauroth gefärbt.

L. Durand, Huguenin und Comp. [5]) haben ein Verfahren

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 53 (D. R.-P. 53 023). — [2]) JB. f. 1883, 1818. — [3]) Ber. (Ausz.) 1884, 267 (D. R.-P. 27 378). — [4]) JB. f. 1883, 1293. — [5]) Ber. (Ausz.) 1891, 135 (D. R.-P. 53 315).

zur *Darstellung von Condensationsproducten aus Tannin mit α- und β-Naphtylamin* angegeben. Danach trägt man trockenes Tannin in die dreifache Menge des entsprechenden, geschmolzenen Naphtylamins ein und erhitzt das Gemisch so lange unter langsamer Steigerung der Temperatur von 160 bis auf 180°, als noch lebhaftes Schäumen das Entweichen von Wasserdämpfen anzeigt. Die noch flüssige Schmelze wird dann am besten in Benzol oder ein ähnliches Lösungsmittel gegossen, welches das unveränderte Naphtylamin auflöst, die entstandenen *Gallo-Naphtylamide* jedoch ungelöst zurückläfst. Von diesen schmilzt *Gallo-α-Naphtylamid* bei 163°, *Gallo-β-Naphtylamid* bei 216°; höher erhitzt, zersetzen sich beide. *Catechin* giebt mit aromatischen Aminen ähnliche Condensationsproducte. Obige Gallo-Naphtylamide sollen zur Herstellung von Gallocyaninen [1]) Verwendung finden.

Die Farbwerke vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld [2]) erhielten ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von *Diamidodiphenylmethanbasen*. Danach lassen sich die Amidobenzylbasen durch Erhitzen ihrer Halogensalze auf Temperaturen von 160 bis 250° (am besten in geschlossenen Gefäfsen) in Diamidodiphenylmethanderivate überführen. So liefert Amidobenzylanilin das Diamidodiphenylmethan durch einfache Umlagerung. Tertiäre Basen müssen zu ihrer Umlagerung im Autoclaven erhitzt werden, weil sonst leicht Alkylgruppen als Halogenalkyl abgespalten werden. Diese Diamidodiphenylmethanbasen sollen zur Darstellung von Triphenylmethan-Farbstoffen, sowie zur Darstellung von Diazofarbstoffen dienen. Dieselben lassen sich nämlich leicht diazotiren und liefern dann nach bekannten Methoden substantive Baumwollfarbstoffe. Technisch werthvoll haben sich gezeigt: Aus Amidobenzylanilin das *Diamidodiphenylmethan*; aus Amidobenzyl-o-toluidin das *Amidophenyl-o-amidotolylmethan*; aus Amidobenzylxylidin das *Amidophenylamidoxylylmethan*; aus Amidobenzylbenzidin das *Amidophenyldiamidodiphenylmethan*; aus Amidobenzylanisidin das *Amidophenyl-o-methoxyamidophenylmethan*; aus Amidobenzyltolidin das *Amidophenyldiamidoditolylmethan*.

---

[1]) JB. f. 1882, 1497. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 504 (D. R.-P. 55 848).

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main[1]) haben gefunden, dafs das Anhydroformaldehydanilin, $C_6H_5N{=}CH_2$, durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in *Diamidodiphenylmethan* übergeführt wird, welches aus Benzol in derben Krystallen, aus Wasser in silberglänzenden Blättchen auskrystallisirt und bei 87° schmilzt. — Nach einem Zusatzpatente derselben Farbwerke[2]) kann man in analoger Weise *Homologe des Diamidodiphenylmethans* gewinnen, wenn man das Anilin durch Toluidine oder Xylidine ersetzt. Hierbei kann man zur Darstellung der Homologen vom Anhydroformaldehydanilin oder den entsprechenden homologen Körpern desselben[3]) ausgehen und diese auf die Homologen des Anilins einwirken lassen; es spielt nämlich die mit dem Formaldehyd ursprünglich combinirte Gruppe nur die Rolle des Formaldehydüberträgers an die leicht reagirenden Homologen des Anilins. Sämmtliche so erhaltenen Diamidoderivate geben bei der gemeinschaftlichen Oxydation mit primären aromatischen Aminen *Farbstoffe der Rosanilinreihe.*

W. Noetzel und Comp.[4]) erhielten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung in der Wärme den *symmetrischen Diamidodiphenylthioharnstoff*, neben geringen Mengen von *Phenylenthioharnstoff*, $CS{=}(NH)_2{=}C_6H_4$. Der erstere Harnstoff löst sich nur wenig in Alkohol und ist unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Aus viel heifsem Wasser krystallisirt er in Nadeln vom Schmelzpunkte 195°. In Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure ist der Diamidodiphenylthioharnstoff leicht löslich; mit Pikrinsäure, sowie mit Schwefelsäure giebt er unlösliche Niederschläge. Aus diesem Harnstoff können Azofarbstoffe gewonnen werden, welche Baumwolle ohne Beize färben.

Nach Angaben der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[5]) wird zur Darstellung von *Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon* das Tetramethyldiamidodiphe-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 235 (D. R.-P. 53 937). — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 503 (D. R.-P. 55 565). — [3]) Vgl. Wellington und Tollens, JB. f. 1885, 1291 f. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 849 (D. R.-P. 58 204). — [5]) Daselbst (Ausz.), S. 379 (D. R.-P. 54 621).

nylmethan allmählich in die fünffache Menge rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen; nach vollständiger Lösung sodann die Masse so lange auf 150° erwärmt, bis der in einer mit Wasser verdünnten Probe durch Ammoniak entstehende Niederschlag beim Kochen nicht mehr schmilzt. Ist die Reaction beendet, so läfst man die Masse in Wasser einlaufen und macht die Flüssigkeit alkalisch. Das sich in farblosen Flocken ausscheidende Sulfon färbt sich an der Luft leicht grünlich; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Sulfon farblose Blätter vom Schmelzpunkte 216°.

Nach Angaben von A. Leonhardt und Comp.[1]) entstehen bei der Einwirkung einer etwa 30 procentigen wässerigen (natriumacetathaltigen) Lösung von Formaldehyd auf die alkoholischen Lösungen der substituirten m-Amidophenole bei Gegenwart einer Mineralsäure *Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethane*: $2 C_6H_4[OH, N(CH_3)_2] + CH_2O = [N(CH_3)_2, OH]C_6H_3-CH_2-C_6H_3(OH)[N(CH_3)_2]$. Diese Condensationsproducte scheiden sich nach längerem Stehen aus. Das *Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 180°; die *äthylirte* Verbindung schmilzt bei 165°. Diese Körper besitzen basische und saure Eigenschaften.

R. Hirsch[2]) gab ein Verfahren zur *Darstellung von alkylirtem Oxydiamidotriphenyl* an. Danach entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf p-Oxydiphenyl ein *Azokörper*, $C_6H_5-C_6H_3(OH)_{[4]}N_{[3]}=NC_6H_5$. Derselbe wird durch Erwärmen mit Bromalkyl in alkoholischer Lösung alkylirt und dann der Reduction unterworfen; dabei entsteht zunächst eine Hydrazoverbindung, welche sich mit der sauren Reductionsflüssigkeit in ein Derivat des Triphenyls, $(NH_2)_{[4]}C_6H_4-C_6H_2(NH_{2[4]}, C_6H_{5[2]}, OC_2H_{5[5]})$, umlagert. Man fällt dieses *Phenyläthoxybenzidin* mit Natriumsulfat als schwer lösliches Sulfat. Die Sulfate der *Alkyloxydiamidotriphenyle* sind einander sehr ähnlich; sie sind in heifsem Wasser viel leichter löslich als Benzidinsulfat, und krystallisiren

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 925 (D. R.-P. 58 955). — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 851 (D. R.-P. 58 295).

daraus in glänzenden Nadeln. Ihre salzsauren Salze sind in Wasser und in Salzsäure sehr schwer löslich; die aus denselben mit Ammoniak abgeschiedenen Basen fallen in amorphen Flocken aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol dagegen leicht löslich sind, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Die durch Diazotiren und Combination mit Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle gelbstichiger als die entsprechenden Benzidinfarbstoffe.

A. Einhorn [1]) hat ein Verfahren zur *Darstellung von p-Methoxydioxydihydrochinolin* und der als Ausgangsproduct hierzu dienenden *o-Mononitro-m-methoxyphenylmilchsäure* angegeben. Letztere Säure kann auf drei verschiedene Arten erhalten werden: 1. aus der o-Nitro-m-chlorzimmtsäure durch Anlagern von Halogenwasserstoffsäure und Ueberführen des Additionsproductes mit Ammoniak in das *m-Monochlor-o-nitrophenyllactamid*, aus welchem sich zweckmäfsig durch Einwirkung von Mineralsäuren die *m-Monochlor-o-nitrophenylmilchsäure* gewinnen läfst, die bei der Einwirkung von Kaliummethylat in alkoholischer Lösung in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure übergeht; 2. durch Oxydation des Condensationsproductes von o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd und Acetaldehyd: des *m-Monochlor-o-nitrophenylmilchsäurealdehyds*, zur *m-Monochlor-o-nitrophenylmilchsäure*, die sich, wie unter 1. angegeben, in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure überführen läfst; 3. aus der o-Nitro-m-chlorzimmtsäure durch Ueberführen mit Kaliummethylat in die *o-Mononitro-m-methoxyzimmtsäure*. Das durch Einwirkung von Halogenwasserstoff aus letzterer gebildete Additionsproduct liefert bei der Einwirkung von Ammoniak *o-Mononitro-m-methoxyphenyllactamid*, welches sich beispielsweise mit Mineralsäuren leicht in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure überführen läfst. Durch Reduction dieser letzteren Säure entsteht das *p-Methoxydioxydihydrochinolin*, welches als Antipyreticum verwendet werden soll.

Nach Mercklin und Lösekann [2]) wird der *Methylendiamyl-*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 433 (D. R.-P. 55119). — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1793.

äther, $CH_2(OC_5H_{11})_2$, mit Vortheil als Lösungs- und Extractionsmittel verwendet. Auffällig ist das hohe Durchdringungsvermögen dieses Aethers; selbst der beste Kork läfst denselben hindurch.

J. Schenkel[1]) beschrieb in einem Aufsatze die Geschichte, Darstellung, Verwendung und Untersuchung des *Glycerins*.

Nach A. H. J. Bergé[2]) soll die Umwandlung stärkehaltiger Substanzen in *Stärkegummi* oder *Dextrin* im völlig trockenen Zustande mit Schwefeldioxyd unter Druck bei einer Temperatur von 90 bis 120° vorgenommen werden, je nachdem der Gummi in heifsem oder kaltem Wasser löslich ist.

P. Riehm[3]) schlug die Abscheidung und Reindarstellung der *Phenole aus dem Kreosot* vermittelst ihrer Baryumverbindungen vor. Hierbei können entweder sämmtliche Phenole in die Baryumverbindungen übergeführt und letztere durch fractionirte Krystallisation getrennt werden, oder die Abscheidung der ersteren aus dem Kreosot kann durch fractionirte Neutralisation mit Barythydrat vorgenommen werden. Die Löslichkeit der Barytsalze verhält sich folgendermafsen: Das *Baryumsalz* des *Phenols* löst sich in 40 Proc. seines Gewichtes an Wasser von 100°, dasjenige des *o-Kresols* erfordert zur Lösung 150 Proc., des *p-Kresols* 325 Proc. Wasser von 100°. Das leicht lösliche Salz des *m-Kresols* bleibt beim Eindampfen als nicht krystallisirende, schmierige Masse zurück.

Nach einem Patente der Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg[4]) gelingt es, das *Cumaron*, C_8H_6O, aus den zwischen 160 bis 180° siedenden Antheilen des Schwerbenzols (Solvent, Naphta) dadurch abzuscheiden, dafs man in dieser Fraction in der Wärme so viel Pikrinsäure auflöst, als zur Bildung von *Cumaronpikrat*, $(C_8H_6O)\,C_6H_3(NO_2)_3O$, nothwendig ist. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle dieser Verbindung aus, welche, von der Flüssigkeit getrennt, mittelst Wasserdampf allein

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 505. — [2]) Chem. Centr. 1892b, 296. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 103 (D. R.-P. 58 307). — [4]) Daselbst (Ausz.), S. 233 (D. R.-P. 53 792).

oder unter Zusatz von verdünnten Alkalien (Ammoniak) wieder zerlegt werden können, wobei das Cumaron sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Wird letzteres mit concentrirten Mineralsäuren behandelt, so geht es in eine schellackähnliche Substanz, das *Paracumaron*, über, welches die gleiche Zusammensetzung wie jenes besitzt und das in Auflösung zur Herstellung wasserdichter Ueberzüge auf Holz, Papier u. s. w. dient. Dieses Paracumaron kann man direct aus der Schwerbenzolfraction (160 bis 180°) erhalten, indem man dieselbe mit etwa 10 Proc. einer concentrirten Mineralsäure schüttelt, die sich hierauf oben absetzende Flüssigkeit abhebt, mit Wasser und Alkali vollkommen entsäuert und dann abdestillirt; das Paracumaron bleibt danach als durchscheinendes Harz zurück.

R. Hirsch [1]) hat ein Verfahren zur *Darstellung von Phenyläther und Oxydiphenyl*, sowie deren Homologen angegeben. Werden danach die wässerigen Lösungen der Diazokörper (Chlorhydrate vom Diazobenzol, o- und p-Diazotoluol oder Diazo-α-naphtalin) mit Phenol durchgeschüttelt, so lösen sich die Diazoverbindungen in demselben auf. Die so erhaltenen Flüssigkeiten sind bei niederer Temperatur ziemlich beständig, beim Erwärmen zersetzen sie sich jedoch unter Stickstoffentwickelung, wobei die Phenyläther, p-Oxydiphenyle und in geringer Menge die Phenyläther der letzteren, beziehungsweise deren Homologe und Analoge entstehen. Die Trennung dieser Körper gelingt durch fractionirte Destillation oder besser vermittelst Natronlauge. Derart wurden dargestellt: *Phenyläther*, *Phenyl-o-* und *-p-tolyläther*, *Phenyl-α-naphtyläther*, sowie die entsprechenden *Oxyphenylverbindungen des Phenyls*, *Tolyls* und *Naphtyls*.

Nach einem Patente [2]) der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin gewinnt man *Benzenylamidothiophenol* und seine Homologen durch Erhitzen der benzylirten primären aromatischen Basen mit Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Beispielsweise wird Benzylanilin (1 Mol.) mit Schwefel

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 845 (D. R.-P. 58001). — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 480 (D. R.-P. 55222).

(3 Atomen) auf 180°, dann bis auf 220° so lange erhitzt, als noch Schwefelwasserstoff entweicht; das Reactionsproduct wird durch Rectification unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck gereinigt. Oder man kocht die Reactionsmasse mit Salzsäure aus, zerlegt das Chlorhydrat mit Wasser und reinigt die Base durch Krystallisation. Das erhaltene Benzenylamidothiophenol schmilzt bei 114°. — Benzenyl-p-toluidin liefert auf gleiche Weise das bei 120 bis 123° schmelzende *Benzenylamidothio-p-methylphenol*, und Benzenyl-m-xylidin das bei 84° schmelzende *Benzenylamidothiodimethylphenol*. — Nach einem Zusatzpatente [1]) derselben Gesellschaft kann man in gleicher Weise aus Benzyl-β-naphtylamin das *Benzenyl-β-amidothionaphtol* gewinnen. Man reinigt letzteres am besten durch Lösen der Schmelze in Benzol und Versetzen mit Petroleumäther bis zur beginnenden Krystallisation. Das Benzenylamidothionaphtol schmilzt bei 107 bis 108°; mit concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, liefert es der Hauptmenge nach eine bei 202 bis 203° schmelzende *Mononitroverbindung*.

Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein [2]) erhält man das *Tetramethyldiamidothiobenzhydrol* durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Essigsäure schwach angesäuerte alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol. Der Thiokörper scheidet sich in Form von öligen, allmählich erstarrenden Tropfen aus; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren geht er unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff wieder in das amidirte Benzhydrol über. Der Schmelzpunkt des Thiokörpers liegt bei 81°.

Dieselbe Fabrik [3]) hat gefunden, dafs die Condensation von *Pyrogallol* und *Benzotrichlorid* bei Gegenwart von wasserhaltigen oder wasserabspaltenden Lösungsmitteln unter Bildung von *Trioxybenzophenon* verläuft. Zu diesem Zwecke werden 20 kg Pyrogallol in 40 kg 90 procentigem Aethylalkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und langsam 40 kg Benzotrichlorid

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 481 (D. R.-P. 55 878). — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 848 (D. R.-P. 58 198). — [3]) Daselbst (Ausz.), S. 378 (D. R.-P. 54 661).

eingetragen. Unter Rothfärbung der letzteren tritt eine kräftige Reaction ein, nach deren Beendigung das Product in 3000 Liter kochendes Wasser eingetragen wird. Nach dem Filtriren und Erkalten der Lösung scheidet sich das Trioxybenzophenon in gelben Krystallen ab.

Dieselbe Fabrik [1]) hat durch Verschmelzen der 1,8-Naphtylaminsulfosäure [2]) mit Alkalien das *1,8-Amidonaphtol* dargestellt, welches sich besonders dadurch auszeichnet, dafs es eine Diazoverbindung liefert, welche sich mit Aminen und Phenolen zu *Azofarbstoffen* vereinigen läfst. Dieses Amidonaphtol schmilzt bei 95 bis 97°, liefert mit Bromwasser eine gelbgrüne Lösung, dann braune Flocken, giebt mit Eisenchlorid und Chromsäure dunkelgrüne, beziehungsweise braune Niederschläge und liefert mit Ammoniak eine hellgrüne Lösung, die an der Luft sofort grünliche Häute und Flocken bildet.

Nach Angaben derselben Fabrik [3]) entsteht aus der β-Naphtylamindisulfosäure G [4]) mittelst Eliminirung der Amidogruppe und Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl eine neue *1,3-α-Naphtolmonosulfosäure.* Zu diesem Zwecke kann man die Amidosulfosäure erst diazotiren, dann mit Alkohol zersetzen und die sich bildende Naphtalindisulfosäure mit Alkalien bei 200 bis 220° verschmelzen, oder man verwandelt die nach Angabe der Patentschrift 53076 [5]) aus der Amido-G-säure dargestellte Amidonaphtolsulfosäure in die Diazoverbindung, und zersetzt letztere mit kochendem Alkohol. Das *Natronsalz*, sowie die freie Naphtolmonosulfosäure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Dieselbe Fabrik [6]) hat ein Verfahren zur Ueberführung der *Naphtoldisulfosäure ε* des Patentes 45776 [7]) in die *Naphtosulfonsulfosäure ε* des Patentes 52724 [8]) angegeben. Danach kann die diazotirte α-Naphtylamindisulfosäure [9]) je nach der Verarbei-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 481 (D. R.-P. 55404). — [2]) Vgl. Erdmann, JB. f. 1888, 908; Schultz, JB. f. 1887, 1895. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 843 (D. R.-P. 57910). — [4]) Vgl. Witt, JB. f. 1888, 2890. — [5]) Ber. (Ausz.) 1891, 52. — [6]) Daselbst (Ausz.), S. 478 (D. R.-P. 55094). — [7]) JB. f. 1888, 2717. — [8]) JB. f. 1890, 2698. — [9]) JB. f. 1888, 2717.

tungsweise entweder in die Naphtoldisulfosäure ε oder in die Naphtosulfonsulfosäure ε, welche früher kurz als ζ-Säure bezeichnet wurde, übergeführt werden. Die letztere Säure ist nämlich ein lactonartiger, innerer Ester der Naphtoldisulfosäure ε von der Formel $O-C_{10}H_5(SO_2)-SO_3H$. Das *Natriumsalz* der *ζ-Säure* krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, ist in kaltem Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid eine weiſse Krystallisation, wird von warmer Salpetersäure nur langsam angegriffen und liefert mit concentrirter kalter Ammoniaklösung die Sulfamidsulfosäure [1]). Das *Natriumsalz* der Disulfosäure ε dagegen krystallisirt mit 6 Mol. Wasser, ist in kaltem Wasser leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung und wird durch warme Salpetersäure lebhaft oxydirt, durch concentrirte kalte Ammoniakflüssigkeit hingegen nicht verändert. Die Ueberführung der ζ-Säure in die Disulfosäure ε gelingt leicht durch die verschiedensten wasserzuführenden Agentien. Umgekehrt wird die Säure ε leicht in die ζ-Säure übergeführt durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid oder Phosphoroxychlorid.

Nach einem Patente derselben Fabrik [2]) entsteht beim Sulfuriren des Naphtosulfons (des inneren Anhydrides der 1,8-Naphtolsulfosäure) zunächst die *δ-Naphtosulfonsulfosäure*, welche beim Kochen mit Wasser allmählich in die Naphtoldisulfosäure δ übergeht. Das *δ-naphtosulfonsulfosaure Natrium* krystallisirt, am besten aus Kochsalzlösung, in dünnen Blättchen. Das δ-naphtoldisulfosaure Natrium wird durch Ammoniak nicht verändert, während das Natriumsalz der δ-Naphtosulfonsulfosäure durch Ammoniak in eine Natriumammoniumverbindung übergeführt wird. Im Uebrigen ist die neue Naphtosulfonsulfosäure der ζ-Naphtosulfonsulfosäure ganz analog.

H. Koch [3]) hat ein Verfahren zur Darstellung einer *Naphtosulfondisulfosäure* angegeben. Danach erhält man durch Nitriren der Naphtalintrisulfosäure [4]) eine Nitronaphtalintrisulfosäure, welche

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2657. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 810 (D. R.-P. 57 388). — [3]) Daselbst (Ausz.), S485. (D. R.-P. 56 058). — [4]) JB. f. 1887, 2583, 2584.

bei der Reduction eine neue *Naphtylamintrisulfosäure* liefert. Diese letztere zeigt in alkalischer Lösung keine Fluorescenz und liefert mit salpetriger Säure eine farblose Diazoverbindung. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht dieses Product zunächst in die Naphtosulfondisulfosäure über, welche sich als *Dinatriumsalz*, $C_{10}H_4O(SO)=(SO_3Na)_2$, beim Stehen der abgekühlten Flüssigkeit in Krystallen abscheidet. Dieses Salz krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nädelchen und zeigt in wässeriger Lösung keine Fluorescenz; bei Behandlung mit concentrirtem Ammoniak verwandelt es sich in das *Sulfamid*, $C_{10}H_4[OH, SO_2NH_2, (SO_3Na)_2]$, beziehungsweise dessen Ammoniumsalz. Kocht man jedoch diese Naphtosulfondisulfosäure mit Alkalien oder verdünnten Säuren, so geht sie in eine neue *Naphtoltrisulfosäure* über, deren *Natriumsalz* sich in sehr kleinen Nädelchen ausscheidet. Sowohl diese Trisulfosäure als auch die Naphtosulfondisulfosäure liefern Azofarbstoffe, welche sich durch ihre grofse Lichtechtheit, Klarheit, Reinheit und Lebhaftigkeit auszeichnen.

P. Seidler [1]) hat gefunden, dafs die *β-Naphtolcarbonsäure* [2]) in eine Sulfosäure nur dann übergeführt werden könne, wenn man auf dieselbe bei niedriger Temperatur Schwefelsäureanhydrid oder Monochlorhydrin einwirken läfst, da schon bei 50° Kohlensäure daraus abgespalten wird. Die so erhaltene *β-Naphtolcarbonsulfosäure* läfst schon beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung auf etwa 60° Kohlensäure entweichen und geht in die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure über; ebenso verhalten sich ihre Salze [3]).

Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein [4]) kann das *2,3-Dioxynaphtalin* entweder direct aus dem sogenannten R-Salz, oder aus dem als Zwischenproduct auftretenden Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch Verschmelzen mit Aetzalkalien gewonnen werden. Es entsteht ferner beim Erhitzen des Natronsalzes der genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure R für sich oder mit Mineralsäuren unter Druck. Der Schmelzpunkt dieses schön krystallisirenden

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 136 (D. R.-P. 53 343). — [2]) JB. f. 1885, 2098. — [3]) Vgl. JB. f. 1887, 2150, 2151. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 813 (D. R.-P. 57 525).

Dioxynaphtalins liegt bei 160 bis 161°. Eisenchlorid erzeugt in dessen wässeriger Lösung eine intensive Blaufärbung. Das 2,3-Dioxynaphtalin verleiht den dasselbe enthaltenden Azofarbstoffen den Charakter von Beizenfarbstoffen.

A. Leonhardt und Comp.[1]) haben ein *Mononitrosodioxynaphtalin* durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von Dioxynaphtalin (Schmelzpunkt 186°) in verdünnter Schwefelsäure als rothen Niederschlag erhalten. Derselbe Körper entsteht auch durch Einwirkung von Alkylnitrit auf die alkoholische Lösung des Dioxynaphtalins. Das Nitrosodioxynaphtalin liefert mit Metallbeizen (besonders Eisenbeizen) auf Wolle schön gefärbte, widerstandsfähige Lacke. Zu gebeizter Baumwollfaser hat die Substanz auffallenderweise keine Affinität.

Dahl und Comp.[2]) haben eine *Dioxynaphtalinmonosulfosäure* durch Verschmelzen des Natronsalzes der α-Naphtylamindisulfosäure II[3]) mit Aetznatron erhalten, welche aus salzhaltigem Wasser in schmalen Blättchen krystallisirt und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Nach einem Patente[4]) der Farbenfabriken vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld gelingt die Darstellung einer *Alizarindisulfosäure*, wenn man trockenes gepulvertes Alizarin mit einem Ueberschufs von rauchender Schwefelsäure langsam auf 135 bis 140° erhitzt und die Schmelze etwa 6 Stunden bei dieser Temperatur erhält. Das Reactionsgemisch wird dann in Wasser gegossen, aufgekocht und die Disulfosäure durch Zusatz von Chlorkalium abgeschieden (durch Kochsalz gelingt die Abscheidung nicht). Die Säure stellt ein Gemenge zweier isomerer Disulfosäuren vor; die Farbe ihrer alkalischen Lösung ist blauviolett. Die auf gebeizter Wolle mit dieser Säure erzielten Färbungen sind blauer als jene der gewöhnlichen Alizarinmonosulfosäure. — Einem weiteren Patente[5]) derselben Farbenfabriken zufolge kann man durch Erhitzen der obigen Alizarindisulfo-

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 480 (D. R.-P. 55 204). — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 686 (D. R.-P. 57 114). — [3]) JB. f. 1888, 2702 f. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 685 (D. R.-P. 56 952). — [5]) Daselbst, S. 684 (D. R.-P. 56 951).

säure mit Wasser auf 200° oder mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 180° eine Sulfogruppe abspalten, und so ein Gemenge zweier isomerer *Alizarinmonosulfosäuren* darstellen, welches beim Verschmelzen mit Aetzalkalien ein Gemenge von Flavo- und Anthrapurpurin liefert.

G. Jacquemin[1]) hat ein Verfahren zur fabrikmäfsigen *Darstellung von Milchsäure* beschrieben. Danach wird durch Einwirkung von Diastase auf *Malz*, unter gleichen Umständen wie in den Brauereien, eine gährungsfähige, zuckerhaltige Flüssigkeit hergestellt, wobei nur die Temperatur länger, als dies üblich ist, auf 50° gehalten wird. Diese Flüssigkeit wird dann auf 60, 63 und 65°, und endlich zum Kochen erhitzt, um sie zu sterilisiren. Hierauf setzt man derselben noch zuckerhaltige Stoffe hinzu und bringt die Flüssigkeit unter Zusatz eines Carbonates zur Vergährung. Zu diesem Vorgang wird nur reines, nach dem Pasteur-schen Verfahren bereitetes Ferment verwendet. Die Gährung wird in offenen oder geschlossenen Gefäfsen, welche einen Gaswechsel gestatten, vorgenommen. Nach beendigter Gährung werden zunächst die vorhandenen Eiweifskörper mit gerbstoffhaltigen Materialien niedergeschlagen und wird danach durch Filtriren und Eindampfen der Flüssigkeit der reine milchsaure Kalk gewonnen.

A. S. Nettl[2]) empfahl ein Verfahren zur *Darstellung von Oxalsäure* aus den Kochlaugen der Sulfitcellulosefabrikation. Bei demselben werden die filtrirten Kochlaugen zur Zersetzung der vorhandenen Kalksalze mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure vermischt und bis zum vollständigen Vertreiben der schwefligen Säure erwärmt. Ein etwaiger Ueberschufs an Säure wird sodann mit Aetzkalk oder Calciumcarbonat neutralisirt. Sieht man von der Gewinnung der schwefligen Säure ab, so können die filtrirten Kochlaugen auch direct mit so viel Kalk versetzt werden, dafs sich einfach schwefligsaurer Kalk abscheidet. Die von den Niederschlägen getrennten Laugen werden dann

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 294. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 102 (D. R.-P. 52 491).

entweder direct bis zur Trockne gebracht und mit Alkalien verschmolzen, oder bei einer Concentration von etwa 30° Bé. mit Säge- oder Schälspänen vermischt, wonach man sie mit Alkalien behandelt.

V. Meyer[1]) machte in einer Notiz darauf aufmerksam, dafs das *Benzoylchlorid des Handels* häufig nicht unbeträchtliche Mengen von *Chlorbenzoylchlorid* enthalte, welche Verunreinigung mitunter zu unliebsamen Störungen Anlafs geben könne.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein[2]) hat gefunden, dafs man *Anthranilsäure* erhält, wenn man Phtalimid (1 Mol.) bei Gegenwart von fixen Alkalien oder Erdalkalien und Wasser mit einem unterchlorigsauren Salz (1 Mol.) zusammenbringt, sowie die Mischung erwärmt[3]). Anthranilsäure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung selbst durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit oder Hypobromit sich bilden läfst, und dann erwärmt. Man kann auch Phtalimid mit Brom übergiefsen, danach überschüssiges Alkali langsam hinzufügen und schliefslich erwärmen. Die diesen Processen zu Grunde liegende Bildungsgleichung ist folgende: $C_6H_4{=}(CO)_2{=}NH + 3\,NaOH + NaOCl = C_6H_4(NH_2, CO_2Na) + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$. Auch die Phtalaminsäure läfst sich in derselben Weise wie das Imid in Anthranilsäure überführen. Die zu verwendende Natriumhypochloritlösung soll 5,06 Proc. Hypochlorit enthalten; die Umsetzung der Mischung vollzieht sich rasch bei 80°.

H. Lüddens[4]) theilte mit, dafs die gröfste Menge der heutigen Tages dargestellten *Phtalsäure* durch Oxydation von Naphtalin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gewonnen werde. — Fuchs[5]) trat dieser Ansicht entgegen. Nach Ihm ist die Frage der rationellen technischen Darstellung der Phtalsäure überhaupt noch nicht gelöst.

F. v. Heiden Nachfolger[6]) gab ein Verfahren zur *Dar-*

---

[1]) Ber. 1891, 4251. — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 483 (D. R.-P. 55988). — [3]) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1881, 662 ff.; f. 1882, 803 f. — [4]) Chemikerzeitung 1891, 585. — [5]) Daselbst, S. 735. — [6]) Ber. (Ausz.) 1891, 997 (D. R.-P. 56621).

stellung von Phenoldicarbonsäureestern und der entsprechenden Säuren an. Danach läfst sich in den Alkylestern der drei Oxybenzoësäuren der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch ein Alkalimetall ersetzen; diese Alkaliverbindungen lassen sich ohne Zersetzung trocknen. Behandelt man dieselben bei 140 bis 180° unter Druck mehrere Stunden lang mit Kohlensäure, so entstehen die Alkalisalze der sauren Ester der Phenoldicarbonsäuren. Nach beendigter Reaction lassen sich aus dem gelösten und filtrirten Autoclaveninhalte durch Mineralsäuren die freien Oxyestersäuren abscheiden; durch Abspaltung des Alkyles (vermittelst Salzsäure) werden danach die Phenoldicarbonsäuren *(Oxyphtalsäuren)* gewonnen. Derart entsteht: 1. aus dem sogenannten gaultheriasaurem Natrium die *β-Oxyisophtalsäure*; 2. aus dem natrium-m-oxybenzoësauren Aethylester die *Oxyterephtalsäure*; 3. aus dem natrium-p-oxybenzoësauren Aethylester die *α-Phenoldicarbonsäure.*

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) haben den *Zimmtsäure-Aethyläther* direct aus Benzaldehyd gewonnen, indem sie letzteren auf Essigäther einwirken liefsen, in welchem metallisches Natrium suspendirt war.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein[2]) erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von *Salzen der p-Diamidodiphenoxylessigsäure.* Danach läfst sich die von Fritsche[3]) und von Thate[4]) beschriebene o-Nitrophenoxylessigsäure in die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung überführen und können letztere Körper direct zu Diphenylderivaten umgelagert werden. Die Hydrazoverbindung geht nämlich beim Erwärmen mit Mineralsäuren, die Azo- und Azoxyverbindung durch Behandeln mit sauren Reductionsmitteln, in das *Anhydrid der p-Diamidodiphenoxylessigsäure*, $C_{16}H_{12}N_2O_4$, über, welches eine weifse, indifferente, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Substanz bildet. Beim längeren Behandeln mit Alkalien wird die Verbindung jedoch unter Wasseraufnahme in die

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 180 (D. R.-P. 53671). — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 483 (D. R.-P. 55506). — [3]) JB. f. 1879, 697; f. 1882, 819. — [4]) JB. f. 1884, 1218 ff.

Salze der Diamidodiphenoxylessigsäure übergeführt. Die neue Säure läfst sich diazotiren und liefert dann mit Aminen u. s. w. neue *Farbstoffe.*

Dieselbe Fabrik[1]) hat ein Verfahren zur Darstellung einer *Monoamidonaphtoxylessigsäure* und einer *Sulfosäure* derselben angegeben. Die Naphtoxylessigsäuren[2]), sowie deren Sulfosäuren lassen sich danach in normaler Weise nitriren und die Nitroderivate mit Zinn und Salzsäure reduciren. Hierbei entstehen zuerst innere Anhydride, der Formel $C_{10}H_6-NH-CO-CH_2-O$ (Ring), welche durch Erhitzen mit Alkali in die Amidosäuren beziehungsweise deren Salze übergehen. Diese letzteren vereinigen sich mit Diazo- und Tetraazoverbindungen zu werthvollen Farbstoffen. Die *α-Mononitro-β-naphtoxylessigsäure* bildet derbe, blafsgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 190 bis 191°, welche schwer löslich sind in kochendem Wasser, leicht löslich in heifser Essigsäure, Eisessig oder Alkohol. Das durch Reduction aus derselben entstehende *Anhydrid* bildet weifse Nädelchen vom Schmelzpunkte 200 bis 205°, welche in Wasser kaum, schwer in Aether oder kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol oder kaltem Eisessig löslich sind. Mit Diazoverbindungen reagirt dieses Anhydrid nicht. Die *α-Monoamido-β-naphtoxylessigsäure* scheidet sich als Natronsalz beim Kochen des Anhydrides mit Natronlauge von 40° Bé. in Form schwach bräunlich gefärbter, glänzender Nädelchen ab; dieselben sind in kaltem Wasser mäfsig, in heifsem sehr leicht löslich. Säuren scheiden aus der gut gekühlten Lösung vorübergehend die freie Amidosäure ab. Die *β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure* entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die Schäffer'sche β-Naphtol-β-monosulfosäure[3]). Die entsprechende *Nitroverbindung* bildet in Wasser leicht lösliche, gelbe Nädelchen; das aus letzterer Verbindung durch Reduction entstehende *Anhydrid* scheidet sich in Form seines *Natriumsalzes*, $C_{10}H_5(SO_3Na)-NH-CO-CH_2-O$ (Ring), in schönen, glänzenden Blättchen ab. Das

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 876 (D. R.-P. 58614). — [2]) JB. f. 1886, 1509 f. — [3]) JB. f. 1869, 489.

daraus durch Kochen mit Natronlauge entstehende *α-monoamido-β-naphtoxylessig-β-sulfosaure Natrium* bildet ein undeutlich krystallinisches Pulver.

C. F. Böhringer und Söhne[1]) haben Sich ein Verfahren zur Darstellung von *Isoëcgonin* und von Derivaten desselben patentiren lassen. Die Darstellung dieser Substanz beruht auf der schon früher[2]) angegebenen Einwirkung ätzender Alkalien oder alkalischer Erden, resp. Carbonate von jenen, auf Cocaïn, Ecgonin, auf die vom letzteren sich ableitenden Nebenalkaloïde des Cocaïns, sowie auf die Spaltungsproducte des ersteren und der Nebenalkaloïde; nur wird die Einwirkung des Alkalis so lange fortgesetzt, bis das Isoëcgonin zum Hauptproduct des Verfahrens geworden ist. Die Darstellung des *Isococaïns (Benzoylisoëcgoninmethyläthers)*, ferner der *Benzoylisoëcgoninäthyl-*, *-propyl-*, *-isobutyl-* und *-amylester* geschieht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die entsprechenden Isoëcgoninester, oder durch Esterificirung des Benzoylisoëcgonins vermittelst der entsprechenden Alkohole und Salzsäure. *Isovaleryl-*, *Cinnamyl-* und *Phtalylisoëcgoninmethyläther* werden erhalten durch Behandlung des Isoecgoninmethyläthers mit Isovaleryl-, Cinnamyl- oder Phtalylchlorid. Das Isococaïn bewirkt viel schneller als das gewöhnliche Cocaïn Anaesthesie.

Explosive Körper; Zündmassen.

Einem längeren Berichte in Dingler's Journal über *Neuheiten in der Explosivstoffindustrie und Sprengarbeit*[3]) konnte Nachstehendes entnommen werden. Der in der österreichisch-ungarischen Armee eingeführte, von Kubin und Siersch entdeckte *Ecrasit* besteht im Wesentlichen aus dem Ammoniumsalze des *Trinitrokresols.* Hefs hat für diesen Sprengstoff eine neue Stauchprobe

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 435 (D. R.-P. 55 338). — [2]) Vgl. JB. f. 1890, 2053. — [3]) Dingl. pol. J. 282, 61, 85.

zur Ermittelung der Kraft angegeben. Die mit Ecrasit ausgeführten Versuche zeigten dessen grofse Ueberlegenheit über Dynamit. — Die Rheinisch-westfälische Sprengstoff-Actiengesellschaft in Köln hat einen *Apparat zum Nitriren von Cellulose* angegeben. — Die Miners Safety Explosive Company hat Versuche mit *Ammonit* [Favier's Explosiv [1]), Miners safety explosive] angestellt, welche nichts weiter zeigten, als was von ähnlichen Sprengstoffen schon bekannt ist. In Frankreich wurden von diesem Sprengstoff fünf Qualitäten hergestellt:

1. Grisounite für Flötze (Explosionswärme 1480°)	Ammoniumnitrat	95,5
	Trinitronaphtalin	4,5
2. Grisounite für Gestein (Explosionswärme 1785°)	Ammoniumnitrat	92,0
	Dinitronaphtalin	8,0
3. Favier's Pulver Nr. 1	Ammoniumnitrat	87,0
	Dinitronaphtalin	12,0
4. Favier's Pulver Nr. 2	Ammoniumnitrat	44,0
	Natriumnitrat	40,0
	Dinitronaphtalin	16,0
5. Favier's Pulver Nr. 3	Natriumnitrat	75,0
	Mononitronaphtalin	25,0

N. Ritter v. Wuich hat Studien über die Bestimmung der *Verbrennungstemperatur von Explosivstoffen* ausgeführt, wobei Er folgende Mischungen mit den beistehenden Zersetzungsschemen in den Kreis der Berechnung zog:

1. Schwarzpulver	$2KNO_3 + 3C + S = K_2S + 3CO_2 + 2N.$
2. Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 2 Mol. Dinitrocellulose	$C_6H_7(NO_2)_3O_5 + 2C_6H_8(NO_2)_2O_5 = CO_2 + 17CO + 10H_2O + 7N + 3H.$
3. Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose	$2C_6H_7(NO_2)_3O_5 + 2C_6H_8(NO_2)_2O_5 = CO_2 + 23CO + 15H_2O + 10N.$
4. Pulver mit 2 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose	$2C_6H_7(NO_2)_3O_5 + C_6H_8(NO_2)_2O_5 = 2CO_2 + 16CO + 11H_2O + 8N.$
5. Pulver aus reiner Trinitrocellulose	$2C_6H_7(NO_2)_3O_5 = 3CO_2 + 9CO + 7H_2O + 6N.$
6. Nobel'sches Ballistit (1 Thl. Nitroglycerin, 1 Thl. Dinitrocellulose)	$10C_3H_5(NO_2)_3O_3 + 9C_6H_8(NO_2)_2O_5 = 26CO_2 + 58CO + 61H_2O + 48N.$
7. Nitroglycerin	$2C_3H_5(NO_2)_3O_3 = 6CO_2 + 5H_2O + 6N + O.$

In die Berechnungen wurde die specifische Wärme als Function der Temperatur eingeführt und deren Wachsen allgemein für

[1]) JB. f. 1885, 2103.

die Verbrennungsproducte der Pulver zu 0,000155 für je 1° angenommen. Unter dieser Voraussetzung wurde die Formel $t = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 2\,Qr.a}}{a}$ ermittelt, in welcher C_0 die absolute specifische Wärme der Producte, *Qr* die Wärmemenge, welche 1 kg bei der Explosion abgiebt, und $a = 0{,}000155$ bedeutet. Werden in diese Formel die von Bunsen und Schischkoff[1]) gefundenen Werthe für $C_0 = 0{,}18548$ und für $Qr = 620$ Cal. eingeführt, so ergiebt sich für Schwarzpulver die Verbrennungstemperatur $t = 1874°$. Für die anderen Explosivstoffe wurden folgende Daten erhalten:

	2	3	4	5	6	7
Gewicht des Körpers in Kilogrammen	0,801	1,098	0,846	0,594	4,538	0,454
Verfügbare Wärmemengen in Calorien	806	862	914	1010	1133	1427
Specifische Wärme C_0 . . .	0,2183	0,2146	0,2121	0,2064	0,2110	0,1971
Verbrennungstemperatur t^0 .	2110	2234	2329	2516	2697	3005
Abgebbare Energiemenge *Er* (reducirte Energiemenge in Kilogramm-Metern)	341 744	365 488	387 536	428 240	480 392	605 048
Reducirte Wärmemenge *Qr'* (vom absoluten Nullpunkt gerechnet) für Schwarzpulver 670 Cal.	866	920	972	1066	1190	1480

Er kam zu dem Schlusse, dafs die Wärmemenge und damit die Energiemenge *Er* sowohl mit dem Stickstoffgehalte wie mit dem Sauerstoffgehalte des Explosivstoffes wächst, und zwar für die Nitrocellulosepulver innerhalb des Gebietes der benachbarten Stickstoffgehalte um rund 11 Cal., beziehungsweise 4664 kgm für je 0,1 Proc. Stickstoff, und um durchschnittlich 15,2 Cal., beziehungsweise 6445 kgm für je 0,1 Proc. Sauerstoff. — H. Walke hat die *Entzündungstemperaturen verschiedener Explosivstoffe* bestimmt und folgende Resultate erhalten:

[1]) JB. f. 1857, 626.

Gepreſste Schieſswolle	186	bis	201°
„ „ lufttrocken	137	„	139
„ „ anderes Muster	186	„	189
„ „ getrocknet bei 65°	136	„	141
Collodiumwolle, lufttrocken	186	„	191
„ anderes Muster	197	„	199
Hydronitrocellulose	201	„	213
Nitroglycerin	203	„	205
Dynamit Nr. 1	197	„	200
Sprenggelatine	203	„	209
„ gecamphert	174	„	182
Knallquecksilber	175	„	181
Geschützpulver	278	„	287
Pikratpulver von Hill	273	„	283
Forcite Nr. 1	184	„	200
Atlaspulver (75 Proc.)	175	„	175
Emmensit Nr. 2	165	„	177
„ Nr. 3	205	„	217

A. Roth hat Versuche über den *Einfluſs der Luftverdünnung auf die Verbrennung von Explosivstoffen* ausgeführt, welche ergaben, daſs mit zunehmender Ortshöhe die Brennzeiten zunehmen, und zwar rund um 1 Proc. der Tempirung (bei Satzringen von Zeitzündern) für je 100 m Höhenunterschied. — Die *Sprengvorrichtungen*, welche man zum Sprengen von Felshindernissen in Strömen, Häfen und dergleichen (speciell bei der Regulirung des „Eisernen Thores“) in Vorschlag gebracht, wurden beschrieben, sowie auch der Bericht der englischen Explosivstoff-Inspectoren für das Jahr 1890 mitgetheilt. — J. E. Bott erfand eine *pneumatische Granate* eigener Construction.

C. A. Lobry de Bruyn[1]) hat Versuche über die *Explosionsfähigkeit des Ammoniumnitrates* angestellt, wobei Er fand, daſs dieses Salz ebenfalls eine explosive Substanz sei, und daſs zu dessen Explosion nur ein viel stärkerer Impuls gehöre, als zur Entzündung anderer Explosivstoffe nothwendig ist. Die Wirkung des explodirenden Ammoniumnitrates dürfte für praktische Zwecke zu gering sein; sie wird jedoch durch Beimischung von brennbaren Substanzen, wie Kohle, und durch Entzündung mit Quecksilberfulminat gesteigert.

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 127.

E. von Brauk[1]) erhielt ein *rauchschwaches Schiefspulver* durch Mischen von 100 Gew.-Thln. chlorsaurem Kali mit ungefähr 20 Gew.-Thln. pulverisirtem *Carnaubawachs* und 6 Gew.-Thln. Hexenmehl *(Lycopodium)*.

St. v. Romocki[2]) hat Sich die Herstellung eines *rauchlosen Schiefspulvers* patentiren lassen. Dieses progressiv wirkende Schiefspulver wird hergestellt, indem man geprefste *Schiefsbaumwolle* der höchsten Nitrationsstufe eine Zeit lang der Einwirkung einer Lösung eines Alkalis (Potasche) aussetzt, wodurch die äufsersten Schichten der Schiefswolle am stärksten, die inneren stufenweise gegen die Mitte zu immer weniger denitrirt werden und der Kern unangegriffen bleibt. Bei Benutzung dieses Pulvers wird die Bewegung des Geschosses durch die Entzündung wenig brisanter Lagen eingeleitet und durch die Fortpflanzung in immer sauerstoffreichere Schichten bis zum Maximum beschleunigt.

H. Kolf[3]) gab nachstehendes Verfahren zur *Erzeugung eines* gefahrlos zu handhabenden rauchlosen, resp. *rauchschwachen Schiefspulvers* an: *Kohlenhydrate* enthaltende Substanzen aller Art werden in bekannter Weise mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei 20 bis 30° (eventuell unter Druck) nitrirt, gewaschen, getrocknet und zerkleinert; die nitrirten Stoffe nunmehr durch Behandeln mit Schwefelalkalien unter einem Druck von ungefähr 5 Atmosphären geschwefelt und hierauf gewaschen. Sodann werden die so behandelten Substanzen nach einem bei 60 bis 80° erfolgten Trocknen mit einer 5- bis 20procentigen Alkalinitrat- (oder Ammoniumnitrat-)lösung während 12 Stunden durch Pressen imprägnirt. Um dieses Material nun zu körnen, wird dasselbe einmal rasch ausgewaschen und getrocknet, sowie hierauf mit einer 20procentigen (oder stärkeren) Lösung einer Dinitroverbindung von Kohlenhydraten getränkt oder durchfeuchtet, endlich vermittelst Pressung zu Körnern, Platten oder Prismen geformt und getrocknet.

C. Häufsermann[4]) beschrieb die *explosiven Eigenschaften des*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 182 (D. R.-P. 53420). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 33 (D. R.-P. 54818). — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 1005 (D. R.-P. 56786). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 508.

Trinitrotoluols [1]) und den Werth dieser Substanz als Sprengstoff. Das Trinitrotoluol ist gegen Schlag, Reibung und Wärme ziemlich unempfindlich. Der reine Körper hält sich an der Luft mehrere Monate nahezu unverändert; dagegen zersetzt sich das nur gewaschene, aber nicht umkrystallisirte Präparat beim Liegen an derselben allmählich. Mit Knallquecksilber und Zündschnur zerlegt, explodirt es sehr heftig, so dafs das Trinitrotoluol jedenfalls zu den brisanten und kräftigeren Sprengkörpern gehört. Wird dasselbe, mit Ammoniumnitrat gemengt, zur Entzündung gebracht, so ist die Explosion eine schwächere, als jene des Trinitrotoluols allein; immerhin ist die erzielte Wirkung jedoch gröfser als bei einem Gemisch von Dinitrobenzol und Ammoniumnitrat (Securit) [2]).

Soupart [3]) berichtete über die günstigen Ergebnisse bei der Anwendung von *Favier's* [4]) *Explosivstoffen (Antigrisou, Grisoutit)* in den Minen.

W. Walke [5]) hat die *Explosivkraft* mehrerer *Sprengstoffe* in einem von Quinan construirten Apparate geprüft. Die benutzten Stoffe waren folgende: 1. *Nitroglycerin*; 2. *explosive Gelatine* (92 Thle. Nitroglycerin, 2 Thle. Campher, 6 Thle. lösliche Schiefsbaumwolle); 3. *Helhofit* (53 Thle. Salpetersäure, 47 Thle. Dinitrobenzol); 4. Nobel's *rauchloses Pulver* (aus 5 Thln. Campher, 50 Thln. Nitroglycerin und 25 Thln. Schiefsbaumwolle bereitet); 5. *Nitroglycerin* der Torpedodirection der Marine der Vereinigten Staaten; 6. *explosive Gelatine*; 7. *Schiefsbaumwolle* der Torpedodirection; 8. *Schiefsbaumwolle* aus dem Jahre 1885; 9. *Nitroglycerin*, nach der französischen Formel bereitet (man mischt hierfür einerseits 1 Thl. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht mit 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, andererseits 10 Thle. reines Glycerin mit 32 Thln. Schwefelsäure vom spec. Gewichte 1,84; dann mischt man 42 Thle. der Glycerinschwefelsäure mit 56 Thln. Säuregemisch); 10. *Schiefsbaumwolle* der Torpedodirection; 11. *Dynamit Nr. 1* (600 Thle. Nitroglycerin, 200 Thle. Kieselerde und 14 Thle.

---

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2638. — [2]) JB. f. 1888, 2721. — [3]) Monit. scientif. [4] 5, 113. — [4]) Vgl. JB. f. 1889, 2681. — [5]) Monit. scientif. [4] 5, 395.

Magnesiumcarbonat); 12. *Dynamit von* Trauzl (75 Thle. Nitroglycerin, 25 Thle. Schiefsbaumwolle und 2 Thle. Kohle); 13. *Emmensit* (5 Thle. Rückstand der Einwirkung von Salpetersäure auf Pikrinsäure, 5 Thle. Ammoniumnitrat, 6 Thle. Pikrinsäure); 14. *Amidpulver* (101 Thle. Kalisalpeter, 80 Thle. Ammoniumnitrat, 40 Thle. Kohle); 15. *Oxonit* (54 Thle. Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, 46 Thle. geschmolzene Pikrinsäure); 16. *Tonit* (525 Thle. fein zertheilte Schiefsbaumwolle, 475 Thle. Baryumnitrat); 17. *Bellit* (5 Thle. Ammoniumnitrat, 1 Thl. m-Dinitrobenzol); 18. *Oxonit* (hierfür war die Pikrinsäure nicht geschmolzen); 19. *Rack-a-Rock* (79 Thle. chlorsaures Kali, 21 Thle. Dinitrobenzol); 20. *Atlaspulver B* (34 Thle. Natronsalpeter, 14 Thle. Sägespäne, 2 Thle. Magnesiumcarbonat, 50 Thle. Nitroglycerin); 21. *Ammoniak-Dynamit* (75 Thle. Ammoniumnitrat, 4 Thle. Paraffin, 3 Thle. Kohle, 18 Thle. Nitroglycerin); 22. *Volney-Pulver Nr. 1* (218 Thle. nitrirtes Naphtalin, 19 Thle. Kalisalpeter, 16 Thle. Schwefel); 23. *Volney-Pulver Nr. 2* (100 Thle. nitrirtes Naphtalin, 330 Thle. Kalisalpeter, 51 Thle. Schwefel); 24. *Mélinit* (30 Thle. Schiefsbaumwolle werden in einem Gemische aus 2 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol gelöst, dann 70 Thle. Pikrinsäure eingetragen und das Lösungsmittel verjagt); 25. *Silberfulminat*; 26. *Quecksilberfulminat*; 27. *Mortar Powder*. Die bewirkte Compression des Bleicylinders war bei der Explosion dieser Sprengstoffe die nachstehende:

Sprengstoff	Compression	Sprengstoff	Compression	Sprengstoff	Compression
1	0,551	10	0,448	19	0,340
2	0,585	11	0,448	20	0,333
3	0,585	12	0,437	21	0,332
4	0,509	13	0,429	22	0,322
5	0,509	14	0,385	23	0,294
6	0,490	15	0,383	24	0,280
7	0,458	16	0,376	25	0,277
8	0,458	17	0,362	26	0,275
9	0,451	18	0,354	27	0,155

Die Arbeit von G. M. Roberts[1]) über die Arbeitsleistung verschiedener *Explosivstoffe* wurde auch an anderer Stelle[2]) mitgetheilt.

J. Roszkowsky[3]) hat die *Explosionsgrenzen von brennbaren Gasgemischen bei verschiedenen Temperaturen* bestimmt. In den folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen die Gehaltsgrenzen an dem betreffenden brennbaren Gase in 100 Thln.

Wasserstoff gemischt mit				Kohlenoxyd gemischt mit			
Sauerstoff	Atmosph. Luft	$79\,CO_2 + 21\,O$	*T*	Sauerstoff	Atmosph. Luft	$79\,CO_2 + 21\,O$	*T*
9,4—9,7	9,2—9,5	11,7—12,0	15°	15,4—15,6	14,1—14,3	21,6—21,9	15°
90,8—91,0	64,7—65,0	68,0—68,4		93,8—94,1	74,6—74,8	72,5—73,1	
9,0—9,4	9,2—9,4	11,4—11,7	100°	14,4—14,7	13,0—13,2	20,0—20,2	100°
92,9—93,3	68,2—68,5	69,1—69,4		94,6—94,8	77,2—77,6	74,8—75,1	
9,0—9,2	9,4—9,6	12,5—12,8	200°	13,9—14,4	12,2—12,5	25,3—26,0	200°
93,3—93,5	72,2—72,4	65,1—65,5		95,2—95,4	80,4—80,6	70,0—70,4	
9,0—9,2	9,1—9,6	13,5—14,0	300°	23,7—24,1	20,6—21,0	38,0—38,2	300°
93,9—94,2	79,2—79,8	61,1—61,3		92,5—92,8	57,4—58,0	62,9—63,4	

Grubengas gemischt mit				Leuchtgas gemischt mit			
Sauerstoff	Atmosph. Luft	$79\,CO_2 + 21\,O$	*T*	Sauerstoff	Atmosph. Luft	$79\,CO_2 + 21\,O$	*T*
6,0—6,3	5,7—6,0	8,7—9,0	15°	7,3—7,5	6,7—7,0	7,3—7,9	15°
57,0—57,3	13,0—13,2	11,6—11,9		69,6—69,8	22,6—23,0	25,1—25,4	
5,7—6,0	5,5—5,7	8,5—8,7	100°	7,0—7,3	6,7—7,0	7,7—8,0	100°
57,2—57,4	13,0—13,2	12,0—12,2		70,4—70,6	24,7—24,9	26,5—26,8	
5,2—5,6	5,5—5,8	8,5—8,7	200°	7,0—7,2	6,1—6,5	8,8—9,1	200°
57,6—57,8	13,0—13,2	12,4—12,6		71,2—71,4	26,7—27,0	22,1—22,4	
4,9—5,2	5,5—5,8	8,2—8,5	300°	6,7—7,0	6,1—6,5	9,1—9,4	300°
57,6—58,0	13,4—13,6	12,2—12,4		71,9—72,0	28,6—28,9	18,0—18,4	

[1]) JB. f. 1890, 2705 ff. — [2]) Monit. scientif. [4] 5, 391. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 15, 498; Chem. Centr. 1891a, 172.

(feucht gemessenem) Gemisch, zwischen denen bei der Temperatur T je der obere und der untere Grenzwerth für das Eintreten der Explosion liegt.

H. Debus[1]) hat eine umfangreiche Arbeit über die *chemische Theorie des Schiefspulvers* veröffentlicht. Die von Ihm gewonnenen Versuchsresultate waren folgende: 1. Die quantitative Zusammensetzung des Schiefspulvers ist innerhalb gewisser Grenzen veränderlich. 2. Der Sauerstoff der Kohle wird während der Verbrennung der Jagd- und Militärpulver in Verbindung mit Wasserstoff als Wasser abgeschieden. Die chemische Theorie des Schiefspulvers berücksichtigt nur die Reactionen zwischen Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel. 3. Enthält aber das Pulver einen Ueberschufs an Kohlenstoff, das heifst, mehr als auf Kosten des Sauerstoffes im Salpeter zu Kohlensäure verbrennen kann, so zerlegt derselbe die Feuchtigkeit der Kohle und das von dem Wasserstoff und Sauerstoff der letzteren gebildete Wasser, d. h. die Pulvergase werden verhältnifsmäfsig reich an Kohlenoxyd, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. 4. Die Verbrennungsproducte der Jagd- und Militärpulver sind nach den übereinstimmenden Resultaten der besten Arbeiten: Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumsulfid, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff. Das Schwefelkalium ist nicht, wie bisher angenommen, Einfach-, sondern *Zweifach-Schwefelkalium.* 5. Die relativen Mengen dieser Verbrennungsproducte sind nur von der Zusammensetzung des Pulvers und nicht von dem während der Verbrennung herrschenden Drucke abhängig. 6. Das Kohlenoxyd, welches in verhältnifsmäfsig geringen Mengen gebildet wird, kann man sich durch eine secundäre Reaction, mittelst Reduction von Kohlensäure durch Kohlenstoff oder Schwefelkalium, entstanden denken und demgemäfs als ein Nebenproduct betrachten. 7. Die Bildung der Hauptproducte der Pulvermetamorphose läfst sich dann durch drei einfache Reactionen, $4(KNO_3) + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$, $2(KNO_3) + C + S = K_2SO_4 + CO_2 + N_2$ und $2(KNO_3) + 3C + 2S = K_2S_2 + 3CO_2 + N_2$, erklären.

[1]) Ann. Chem. 265, 257 bis 315.

8. Bezeichnet man $4KNO_3 + 5C$ mit P, $2KNO_3 + C + S$ mit Q und $2KNO_3 + 3C + 2S$ mit R, dann lassen sich alle möglichen Sorten Schiefspulver von rationeller Zusammensetzung als Mischungen der Form P, Q und R in verschiedenen Verhältnissen betrachten. 9. Die Eigenschaften des Schiefspulvers leiten sich von denjenigen der darin angenommenen Mischungen P, Q und R ab. 10. Die Verbrennung des Schiefspulvers ist also aus derjenigen der in demselben aufgenommenen Mengen P, Q und R zusammengesetzt. P liefert die gröfste Energie, Q die gröfste Wärme und R die gröfste Gasmenge bei Vergleichung gleicher Gewichte. 11. Der Satz P verbrennt nach der Gleichung $16KNO_3 + 20C = 8K_2CO_3 + 12CO_2 + 8N_2$; der Satz Q nach der Gleichung $16KNO_3 + 8C + 8S = 8K_2SO_4 + 8CO_2 + 8N_2$; die Verbrennung des Satzes R besteht aus mehreren Reactionen, deren Endresultat durch die Gleichung $2KNO_3 + 3C + 2S = K_2S_2 + 3CO_2 + N_2$ dargestellt wird. 12. Als Beispiel kann das Pulver von Le Bouchet dienen. Die Zusammensetzung desselben läfst sich durch die Symbole $P + Q + R$ ausdrücken, wenn man in der Kohle 75 Proc. Kohlenstoff annimmt. 13. Es giebt Pulversorten, welche nur einen oder zwei der genannten Sätze enthalten. Das in Frankreich verbrauchte *Sprengpulver* besteht nur aus Satz R, das braune westfälische Pulver aus $2P + Q$. 14. Die eigentliche Pulverexplosion besteht aus der Verbrennung der Gemische P und Q. Während der Verbrennung von Satz R wird Kaliumsulfat durch Kohlenstoff reducirt. Diese Reaction erfordert Zufuhr äufserer Wärme und verläuft verhältnifsmäfsig langsam. Die oben unter 11. angegebenen Gleichungen lassen sich in eine einzige zusammenfassen: $x(KNO_3) + yC + zS = {}^1/_{28}(4x + 8y - 16z)K_2CO_3 + {}^1/_{28}(20x - 16y + 4z)K_2SO_4 + {}^1/_{28}(-10x + 8y + 12z)K_2S_2 + {}^1/_{28}(-4x + 20y + 16z)CO_2 + {}^1/_2 xN_2$. 16. Zur Berechnung des Gasvolumens, welches ein aus 16 Mol. Salpeter, y Atomen Kohlenstoff und z Atomen Schwefel bestehendes Pulverquantum liefert, dient die Gleichung $V = \frac{160 + 20y + 16z}{14} \times 11190$, für die der Wärmemenge die Gleichung $W = 1827154 - 16925y$

— 8788 *z*. Aus den gewonnenen Zahlen lassen sich die bezüglichen *Gas*- und *Wärme*mengen für einen Gewichtstheil Pulver leicht finden. 17. Das Product der zuletzt erwähnten Gröfsen ist der Leistungsfähigkeit des Pulvers proportional. 18. Die Producte der Gas- und Wärmemengen gleicher Gewichte verschiedener Pulversorten folgen sich nach der hier entwickelten Theorie in derselben Ordnung wie nach den Versuchen von Noble und Abel[1]), Roux und Sarrau[2]). 19. Es ergiebt sich mithin das wichtige Resultat, dafs man die Ordnung, in welcher sich verschiedene Pulversorten hinsichtlich ihrer Energie folgen, direct aus ihrer Zusammensetzung berechnen kann. 20. Bei constantem Salpeter- und Schwefelgehalt wächst die Leistungsfähigkeit mit dem Kohlenstoff, sowie bei constantem Salpeter- und Kohlenstoffgehalt vermindert sich dieselbe, wenn die Menge des Schwefels gröfser wird. 21. Die Zusammensetzung aller Pulversorten läfst sich durch die Coordinaten der Punkte einer Dreieckfläche, *B C D*, darstellen. 22. Der Eckpunkt *B* entspricht dem Satz *Q*, Eckpunkt *C* dem Satz *R* und Eckpunkt *D* dem Satz *P*. 23. Mithin entspricht der Eckpunkt *B* dem Pulver, welches die gröfste Wärme- und kleinste Gasmenge, der Eckpunkt *C* demjenigen, welches die gröfste Gas- und kleinste Wärmemenge und *D* demjenigen, welches die gröfste Energie während der Verbrennung entwickelt. 24. Die Punkte der Seiten *B C*, *C D* und *B D* entsprechen Mischungen der Sätze *Q* und *R*, *R* und *P*, *P* und *Q*, beziehungsweise. 25. Punkte auf der Fläche entsprechen Mischungen der Sätze *P*, *Q* und *R*. 26. Je näher ein Punkt dem Eckpunkt *D* liegt, um so mehr von Satz *P* enthält das entsprechende Pulver und um so gröfser ist seine Leistungsfähigkeit. 27. Aus der Lage eines Punktes auf der Dreiecksfläche kann man die Zusammensetzung und Eigenschaften des ihm entsprechenden Pulvers erkennen. 28. Der Satz *Q* verbrennt schneller als wie Satz *P* oder *R*. Demgemäfs leistet er seine Arbeit in kürzester Zeit, wirkt mehr stofsartig und greift das Metall der Geschütze auf mechanischem Wege

[1]) JB. f. 1875, 1075; f. 1880, 1363. — [2]) JB. f. 1873, 1029, 1030.

mehr an, als die beiden anderen. 29. Gleiche Gewichte von *Q* und *R* unterscheiden sich nur wenig hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit (4 Proc.), aber die Arbeit wird von *Q* in weit kürzerer Zeit als wie von *R* geleistet, ein für die Praxis sehr wichtiger Unterschied. Der verhältnifsmäfsig grofse Schwefelgehalt von *R* verursacht, dafs dieser Satz das Metall der Geschütze auf chemischem Wege mehr angreift, als wie *P* oder *Q*. 30. Der Satz *R* hat vom ökonomischen Standpunkte die vortheilhafteste Zusammensetzung, wenn der Preis des Schwefels weniger als ein Fünftel von dem des Salpeters beträgt. Demgemäfs ist er zum Sprengen der Gesteine, wo sein hoher Schwefelgehalt nicht schädlich wirkt, unter Umständen zu empfehlen. Dieses theoretische Ergebnifs ist in Uebereinstimmung mit einer mehrere hundert Jahre alten Erfahrung. 31. Der Schwefel entzündet sich zuerst und erhitzt den Salpeter wie die Kohle auf die Reactionstemperatur. Diese Eigenschaft des Schwefels erklärt das Verhalten des Pulvers im luftleeren Raume und unter grofsem Druck in den Geschützen. 32. Das in neuerer Zeit empfohlene *braune* (Cacao-)*Pulver* enthält an Stelle der gewöhnlichen Holzkohle eine dem Lignit ähnliche Substanz, welche aus 50 Proc. Kohlenstoff nebst 50 Proc. Sauerstoff und Wasserstoff, im Verhältnifs wie im Wasser, besteht. Dieses Pulver verbrennt ganz nach Art des gewöhnlichen Schiefspulvers. Kohlenstoff, Schwefel und Salpeter sind in diesem Gemisch im Verhältnifs der Symbole $2\,P + Q$ gegenwärtig.

P. Oltósy und Söhne[1]) haben *Zündhölzer ohne Köpfe* erzeugt, indem Sie die Holzdrahtenden mit einer Masse imprägnirten, welche aus einer Lösung von 20 Thln. chlorsaurem Natron, ungefähr 4 Thln. Ammoniumsulfat und ungefähr 2 Thln. Gummi arabicum oder Zucker (oder einem anderen Kohlenhydrat) in 30 Thln. Wasser besteht. Als Reibfläche dient eine mit einem Gemenge gleicher Gewichtstheile amorphen Phosphors und Schwefelantimons überzogene Fläche.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 182 (D. R.-P. 52842).

Thonwaaren; Glas.

R. Weber [1]) hat neuerdings eine Anzahl schlechter und guter *Gläser* untersucht [2]) und kam hierdurch wieder zu dem Schlusse, dafs ein gutes *Glas für chemische Geräthe* das Atomverhältnifs $CaO : (K_2O + Na_2O) = 1 : 1$ bis 1,4, nebst der zur Trisilicatbildung genügenden Menge Kieselsäure enthalten mufs.

Grosse [3]) berichtete über *Prismen zur Polarisation des Lichtes.* Danach sind in Tuben als Polarisatoren die Luftprismen oder das Dove'sche Prisma, als Analysatoren das Thompson'sche oder Hartnack'sche Prisma, gegebenenfalls auch Doppelprismen zu benutzen. Wo es auf ein grofses Gesichtsfeld ankommt, ohne dafs Helligkeit ein Haupterfordernifs ist, kann man auch die Plattenprismen verwenden. Der geringste Lichtverlust findet beim Dove'schen Prisma, die geringste Strahlenversetzung beim Hartnack'schen, Thompson'schen und Ahrens'schen Prisma statt.

Im Moniteur scientifique [4]) wurde die Fabrikation von *Milchglas* beschrieben und eine Anzahl geeigneter Recepte zur Herstellung solcher Gläser mitgetheilt.

O. Schott [5]) berichtete über einige *physikalische Eigenschaften von Gläsern.* Er hat zunächst diejenigen niedrigsten Temperaturen bestimmt, bei welchen eine dauernde Verschiebung der kleinsten Theile noch möglich, das heifst der erste Beginn des Erweichens zu constatiren ist. Die niedrigste Erweichungstemperatur für Normalthermometerglas und die Gläser mittlerer Schmelzbarkeit liegt zwischen 400 und 410°. Leichter schmelzbares *Flintglas* erweicht schon bei 350 bis 360°, und schwerer schmelzbares *Borosilicatglas* bei 430 bis 440°. Ausgeführte Versuche haben jedoch ergeben, dafs die Plasticität des Glases oberhalb seiner Erweichungsgrenze nur in sehr geringem Grade zunimmt; es ist demnach kaum zu bezweifeln,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 662. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 300 f. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 15, 522. — [4]) Monit. scientif. [4] 5, 1275. — [5]) Chem. Centr. 1891 b, 643.

daſs man hochgradige Glasthermometer, vielleicht bis 550°, wird benutzen können, wenn man die Wärme nicht zu lange wirken läſst. Es ist zu vermuthen, daſs man durch Herstellung geeigneter (borsäurehaltiger) Gläser Thermometer wird erzeugen können, deren Gefäſse ein von der Temperatur unabhängiges Volum besitzen. — Baudin in Paris soll für seine hochgradigen Thermometer die Nullpunktcorrectionen dadurch vermeiden, daſs er die Instrumente acht Tage lang in siedenden Schwefel hängt.

F. Mylius und F. Förster[1]) haben Ihre Untersuchungen über den *Einfluſs von Wasser auf* verschiedene *Glassorten*[2]) fortgesetzt. Sie beschrieben nun das Verfahren zur Bestimmung des aus den Gläsern durch Wasser aufgenommenen *Alkalis* und theilten auf Grund der gewonnenen Resultate die Grundzüge zur Beurtheilung der Glasgefäſse zu chemischem Gebrauch mit. Beträgt die Menge des gelösten Alkalis mehr als 1 mg, so kann dieselbe auf titrimetrischem Wege mit $^1/_{1000}$-Normalschwefelsäure unter Zuhülfenahme einer ätherischen Jodeosinlösung bestimmt werden. Ist der Gehalt der Flüssigkeit an Alkali kleiner als 1 mg, so wird zur colorimetrischen Methode[3]) geschritten. Die auf diese Weise mit verschiedenen Gläsern angestellten Versuche ergaben, daſs die Angreifbarkeit der Gläser durch Wasser bei guten und mittleren Gläsern mit der Zeit abnimmt, bei schlechteren Glassorten jedoch unbestimmte Zeit fortdauert, daſs ferner heiſses Wasser mehr Alkali aufnimmt, als kaltes in viel längerer Zeit, daſs demnach bessere Glasgefäſse nach einigem Gebrauch widerstandsfähiger werden. Auch die Oberflächenveränderung der Glassubstanz unter dem Einflusse der Atmosphäre zugleich mit Ausscheidung von Auswitterungsproducten (Natrium- und Kaliumcarbonat) nimmt im Ganzen mit der abnehmenden Güte des Glases zu. Solche verwitterte Glasoberflächen besitzen die Eigenschaft, aus Alkalilösungen das Alkali aufzunehmen und sehr fest zurückzuhalten. Die widerstandsfähigsten Gläser sind die kalkreichen und alkaliarmen Gläser; hierbei kommt es in Beziehung

---

[1]) Chem. Centr. 1891b, 642; Ber. (Ausz.) 1891, 863. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2688. — [3]) Siehe diesen JB., S. 2677, 2678.

auf die Angreifbarkeit durch Wasser nicht wesentlich darauf an, ob die Gläser Kali oder Natron enthalten. Die Zusammensetzung des widerstandsfähigsten *Glases* nähert sich der Formel $R''O . R'_2O . 6 SiO_2$.

F. Kohlrausch[1]) hat eingehende Studien über die *Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser* ausgeführt[2]), wobei Er sich zur Verfolgung des Lösungsvorganges des elektrischen Leitungsvermögens von Wasser bediente. Die gelöste Menge in mg/Liter wurde durch Multiplication des Leitungsvermögens mit einem Factor berechnet, welcher letztere abhängt von der Natur des gelösten Körpers. Dieser Factor wurde für einige Lösungen von Gläsern durch Eindampfen jener Lösungen bestimmt. Hierdurch wurden folgende Werthe gewonnen:

Schlechtes Flaschenglas	0,48	mg/Liter
Mittleres „	0,63	„
Bestes „	1,8	„
Schlechtes Thüringer Glas	0,4	„
Mittleres „ „	0,7	„
Gutes „ „	0,8	„
Gehlberger Glas	0,9	„
Jenaer Normalglas	0,73	„
Böhmisches Kaliglas	2,2	„
Sehr lösliches Kali-Kronglas	0,41	„
Sehr lösliches Bor-Flintglas	5,2	„

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die schlechteren Gläser theilweise freies Alkali, die besseren umgekehrt einen Ueberschufs von Kieselsäure (oder Borsäure) in Lösung geben. Die Untersuchung über die Einwirkung des Wassers auf Flaschengläser ergab, dafs bei schlechteren Flaschen die gelöste Menge mit Verzögerungen monatelang ansteigt, dafs bei guten dagegen die Zunahme der gelösten Menge gleichmäfsiger, aber sehr langsam vor sich geht, und dafs es auch Glassorten giebt, welche selbst durch heifses Wasser wenig verändert werden. Nach der Behandlung mit diesem letzteren verhielten sich die Mittelsorten viel besser. Längere Behandlung mit Säure wirkte ebenfalls vortheilhaft, aber nicht besser, als die Behandlung mit heifsem

---

[1]) Ber. 1891, 3560; Ann. Phys. [2] **44**, 577. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2688.

Wasser. Die Proben mit künstlichen Oberflächen (Flufssäureätzung) ergaben, dafs ein gröfserer Unterschied im Verhalten, gegenüber geblasenen Oberflächen, nicht nothwendig eintritt. Die Versuche mit Glaspulvern ergaben, dafs im Grofsen und Ganzen der Gehalt an Alkali die Löslichkeit bedingt (ein Kaligehalt scheint die Löslichkeit mehr zu befördern, als ein Natrongehalt). Weiter aber scheint es, dafs nicht nur ein zu kleiner, sondern auch ein zu grofser Gehalt an Kieselsäure die Löslichkeit befördert. Bei *Bleigläsern* steigt mit dem wachsenden Alkaligehalt ebenfalls die Löslichkeit (das Bleikrystallglas tritt hierbei, wahrscheinlich in Folge seines starken Kaligehaltes, aus der Reihe heraus). Borsäure neben Kieselsäure scheint günstig zu wirken (*Bor-Silicium-Kronglas* ist sehr wenig löslich); kieselsäurefreie Borgläser (*Bor-Flintglas*) sind dagegen nahezu enorm löslich (nach halbjährigem Auslaugen geht die Hälfte des Pulvers in Lösung). Das ebenfalls kieselsäurefreie *Phosphatglas* unterscheidet sich hingegen wenig von den Kieselgläsern. In Beziehung auf die Mithülfe der Temperatur ist zu bemerken, dafs im Durchschnitt während sieben Stunden bei 80° fast halb so viel Glassubstanz von Wasser gelöst wurde, wie in dem halben Jahre vorher bei 18°. Jedoch ist dieses Verhältnifs bei den verschiedenen Gläsern recht ungleich. Versuche über das hygroskopische Verhalten der Gläser ergaben, dafs dieselben, mit Ausnahme des böhmischen Kaliglases, sich nach ihrer hygroskopischen Beschaffenheit wesentlich ebenso ordnen, wie nach ihrer Löslichkeit.

E. Pfeiffer[1]) berichtete über den *Angriff von Glas durch Wasser* und eine *elektrische Methode zur Bestimmung* desselben. Die Bestimmungsmethode beruht auf den von F. Kohlrausch[2]) bezüglich der elektrischen Leitungsfähigkeit der Elektrolyte in wässeriger Lösung gefundenen Thatsachen, wonach schon geringe, chemisch unmefsbare Beimengungen die elektrische Leitungsfähigkeit des Wassers deutlich erhöhen. Wegen der Einzelheiten der Methode mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 44, 239. — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug.

A. Daum[1]) beschrieb das *Aetzen der Gläser* mit Fluorwasserstoff.

N. S. Nilsson[2]) empfahl zum *Mattätzen von Glas* eine Mischung von Flufssäure und Fluorammonium, welche man durch Zusatz von Ammoniumcarbonat (1 Gew.-Thl.) zu gewöhnlicher Flufssäure des Handels (1 Gew.-Thl.) erhält. Ein eingetauchtes Glasstück ergiebt, ob die Mischung richtig zusammengesetzt ist; ist das Glas zu stark angegriffen, so mufs noch Ammoniumcarbonat hinzugefügt werden; wird dasselbe zu schwach geätzt, so fehlt es an Säure in der Mischung.

G. Hattensauer[3]) untersuchte ein *Glasfärbemittel*, welches zum Gelbfärben Verwendung finden soll. Dasselbe bestand aus etwa 45 Thln. Graphit, 41 Thln. Braunstein und 14 Thln. Kochsalz.

A. Jolles und E. Wild[4]) haben gefunden, dafs die *braunen Flecke bei Silberspiegeln* durch *Schwefelsilber* bedingt werden, welches sich auf der Oberfläche des Glases dann bildet, wenn dasselbe vor dem Versilbern nafs wurde. Die Flecke lassen sich durch kochende Natronlauge oder Sodalösung (5- bis 10 procentige) entfernen. Zur Verhütung solcher Flecke ist es angezeigt, vor der Herstellung des Spiegelbelages die Spiegelscheiben eine Minute lang einer kochenden 10 procentigen Sodalösung auszusetzen und sie dann gründlich abzuspülen.

F. Fischer[5]) besprach zwei Methoden zur Fabrikation von *Hohlgläsern mit goldigem Oberflächenschiller*. Danach werden mit Silberlösung gelb gefärbte, bleioxydreiche Gläser (aus 100 kg Sand, 80 kg Mennige, 10 kg Borax, 30 kg Potasche und 0,33 kg Silberoxyd) im rothglühenden Zustande in die stark rauchende, reducirende Flamme gebracht, wodurch eine oberflächliche Ausscheidung von metallischem Silber stattfindet. Diese mit Silber gefärbten Gläser werden meist als Ueberfanggläser für Perlmutter-, Opal- oder Krystallglas benutzt. Zur Erzeugung schillernder Regenbogenfarben werden dunkel gefärbte blaue, gelbe und Gold-

---

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 402. — [2]) Chem. News 64, 39. — [3]) Chemikerzeitung 1891, 522. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 266. — [5]) Chem. Centr. 1891 b, 313.

rubingläser in erbsengroſse Stücke zerschlagen und gut gemischt; in diese Mischung wird der wiederholt angewärmte Krystallglasposten eingetaucht und hierauf erst das Silbergelb aufgebracht. Bei kalkarmen oder kalkfreien Gläsern bestreicht man die Oberfläche mit einer Mischung von 1 Thl. trockenem Chlorsilber, 5 bis 6 Thln. Pfeifenthon und etwas in Terpentinöl abgeriebenem Dammarharz, oder man bedient sich des Einstaubverfahrens. Das Einbrennen geschieht in beiden Fällen in der Malermuffel. Nach dem Entfernen des Thonüberzuges erfolgt dann die Behandlung in der reducirenden Flamme.

G. Tissandier [1]) berichtete über das Verfahren zur *Herstellung von Platinspiegeln*, wie es die Gebrüder Dodé in Paris ausüben. Danach wird Platinchlorür in Lavendelessenz suspendirt und das Gemisch auf Glastafeln aufgestrichen; sodann werden die letzteren im Muffelofen bis zur beginnenden Rothgluth erwärmt und dadurch das Metall an der Oberfläche eingebrannt. Diese Spiegel erscheinen im durchfallenden Lichte transparent. Besonders effectvoll können nach diesem Verfahren matte Glastafeln ausgestattet werden.

J. B. G. Bonnaud [2]) hat ein Verfahren zur *Verzierung von Porcellan*, *Glas* oder dergleichen mit Bildern angegeben. Danach wird eine gut gereinigte Glasplatte auf einer Seite mit einer lichtempfindlichen Schicht aus 100 ccm Wasser, 20 g Syrup, 2 bis 20 g Kaliumdichromat und etwa 10 g borsaurem Natron bestrichen, welche in normalem Zustande etwas klebrig ist, unter der Einwirkung actinischen Lichtes aber diese Klebrigkeit in dem Maſse verliert, als dieselbe dem Lichte ausgesetzt war. Nach dem Trocknen der Platte wird diese mit einem durchsichtigen Cliché, welches das aufzutragende Bild positiv enthält, bedeckt. Sobald das Licht genügend gewirkt hat, wird die Glasplatte mit den in der Porcellan- und Glasmalerei gebräuchlichen feingepulverten Farben eingestaubt. Auf allen Linien, die tiefe Schatten andeuten, bleibt dann nur eine Spur von Farbe haften; der Ueber-

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 15, 452. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 132 (D. R.-P. 52 824).

schufs wird abgeschüttelt. Unterdessen hat ein anderer Theil der lichtempfindlichen Schicht seine Klebrigkeit wiedergewonnen, und zwar der nächst dunkle Ton, beispielsweise das Braun. Man staubt nun Braun ein, danach eine minder dunkle Farbe und so fort, bis alle Farben des Bildes, beziehungsweise alle sieben Abstufungen der Farbe, wenn das Bild monochrom sein soll, vertreten sind. Nun bedeckt man diese Farbenschicht mit einer fettigen Composition (etwa 100 ccm Lavendelessenz, 16 g venetianischen Terpentin, 5 g gepulvertes Harz), welche die fernere Behandlung gestattet. Auf die Fettstoffschicht werden vermittelst eines Pinsels jene Farben aufgetragen, welche den gröfsten Flächen entsprechen. Das so erzeugte Bild wird nun in folgender Art auf den zu decorirenden Gegenstand übertragen: Wenige Minuten, nachdem das Bild fertig ist, überzieht man es mit einer Schicht, bestehend aus 100 ccm 2 procentigem Collodium, 10 g venetianischem Terpentin und 5 g pulverisirtem Harz. Diese Schicht erstarrt bald und dient der Farbenschicht zur einstweiligen Unterlage. Man legt nun die Glasplatte in lauwarmes Wasser, worin sie bleibt, bis die lichtempfindliche Schicht ganz aufgelöst ist; sodann taucht man die Platte in ein Bad, das 10 Proc. kaustisches Kali enthält, wäscht sie sorgfältig in reinem Wasser und bringt sie in ein anderes Bad, enthaltend 10 Proc. Borax und 5 Proc. Zucker. Die Collodiumschicht sammt den Farben löst sich hierbei vom Glase ab und wird auf den ebenfalls in dem Bade befindlichen, zu decorirenden Gegenstand aus Glas oder Porcellan übertragen. Nach dem Trocknen werden die Farben in üblicher Weise eingebrannt. Das Bild soll den Charakter eines fein ausgeführten Gemäldes in Schmelzfarben zeigen.

F. Garros[1]) hat ein neues Porcellan, das *Amiant-Porcellan*, aufgefunden. Dasselbe wird aus fein pulverisirtem Amiant hergestellt und dient hauptsächlich wegen seiner feinen Poren als vorzügliches Filtermaterial zur Erhaltung sterilisirter Flüssigkeiten und zur Filtration von Säuren. Die aus Amiantpaste geformten Gegenstände werden zunächst sehr langsam getrocknet

---

[1]) Compt. rend. 113, 864.

und dann bei 1200° während 17 bis 18 Stunden gebrannt. Das so erhaltene Porcellan ist ebenso durchscheinend wie gewöhnliches Porcellan.

H. Seger[1]) besprach das *japanische Porcellan und dessen Decoration.* Das verschiedene Verhalten des occidentalischen und orientalischen Porcellans liegt in der Zusammensetzung der Materialien und Glasuren. Die Materialien des orientalischen Porcellans sind reicher an Kieselsäure sowie die Glasuren reicher an Kalk; letztere sind daher leichtflüssiger als die europäischen Glasuren für Hartporcellan. Durch eingehende Versuche hat Er ermittelt, dafs der durch Schwefelsäure zersetzliche Antheil der Materialien (Kaoline, weifsbrennende Thone, angebrannte Porcellan- und Steingutmassen) nahezu stets der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 2SiO_2 . H_2O$ entspricht; bei den eigentlichen seifigen, plastischen Thonen ist nur der Rückhalt an Alkalien dieses Antheiles etwas gröfser, als bei den Kaolinen, während der Wassergehalt im umgekehrten Verhältnisse steht. Dieses Ergebnifs gestattet, aus der Analyse der Materialien die näheren Bestandtheile derselben (thoniges Bindemittel, Feldspath, Quarz oder kohlensauren Kalk) genügend genau zu ermitteln. Seger hat nach diesen Principien drei Proben japanischer Porcellanmassen, einige Bisquitscherben von Eierschalenporcellan und aufserdem zwei japanische Glasuren untersucht. Auch beschrieb Er die *Fabrikation* des japanischen Porcellans.

E. Nickel[2]) empfahl zur *Prüfung poröser Thonwaaren oder gelben Sandes auf* einen *Eisengehalt* das Betupfen dieser Materialien mit einer frisch bereiteten Lösung von Ferrocyankalium und Salzsäure.

A. Busch[3]) schrieb einen Aufsatz über *Cementtechnik*, in welchem Er hauptsächlich die Festigkeitseigenschaften verschiedener Cemente und den Einflufs verschiedener Salzlösungen auf Schlackencement behandelte. In letzterer Beziehung ist zu bemerken, dafs es nach Seinen Versuchen das Magnesiumsulfat ist,

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 895. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1125. — [3]) Dingl. pol. J. 282, 116.

welches das Treiben der Cemente verursacht. Aus weiteren Versuchen geht hervor, dafs eine Mischung von 100 Thln. Magnesia, 15 Thln. Kieselsäure und 90 Thln. 80 procentiger Chlormagnesiumlösung einen guten *Cement* liefert.

E. Sickenberger[1]) beschrieb einen Fall *natürlicher Cementbildung* bei Kairo in Aegypten. Die aus Sand und einem fest bindenden Kalkcement bestehenden tropfsteinartigen Gebilde enthielten:

Quarzsand, mechanisch gebunden	54,00	Proc.
Kieselsäure, chemisch gebunden	3,08	"
Kalk	17,10	"
Thonerde und Eisenoxyd	2,25	"
Kohlensäure	19,40	"
Wasser	3,85	"
Magnesia	2,22	"
Schwefelsäure	0,75	"
Chlornatrium	0,32	"

Aus einem längeren Berichte in Dingler's Journal über die *Untersuchung und das Verhalten von Cement*[2]), welcher auch die Normen für die einheitliche Lieferung und Prüfung von *Portlandcement* in Oesterreich enthielt, konnte Nachstehendes entnommen werden: Der Verein deutscher Portlandcementfabrikanten hat 25 Portlandcemente des Handels untersuchen lassen, um eine Handhabe für die bei Bestimmungen nothwendige Selbstcontrole zu besitzen. In der diesbezüglichen Tabelle ist die Rubrik „Bestimmungen des specifischen Gewichtes des Cementes in geglühtem Zustande“ neu aufgenommen. — Tetmajer empfahl zur Prüfung der *Druckfestigkeit hydraulischer Bindemittel* den schweizerischen *Normal-Apparat* von Amsler-Laffon. — Nach L. Erdmenger verträgt *Cementbeton* dauernd die Siedehitze des Wassers; erst das Kochen bei 10 bis 40 Atmosphären setzt die Festigkeit etwas herab. — Derselbe empfahl zur *Cementprüfung* eine von Ihm angegebene Hochdruckdampfmethode. — Tomëi berichtete über Versuche, betreffend die *Einwirkung der Luft- und anderer Gase auf Cement*. Es zeigte sich, dafs das specifische Gewicht sowohl,

[1]) Dingl. pol. J. 281, 72. — [2]) Daselbst, S. 114, 138, 163.

als auch das Litergewicht durch Lagerung an der Luft beeinflufst wird, und dafs die Abnahme der Dichte besonders auf die Feuchtigkeit der Luft zurückzuführen ist. Damit hängt auch die Zunahme des Glühverlustes zusammen. Die Wirkung von *Schwefel* (als Calciumsulfid oder Schwefelwasserstoff in den Cement gebracht) zeigt sich darin, dafs der Cement langsamer abbindet, die Temperaturerhöhung (bedingt von Aluminaten und Ferraten) abnimmt und die Festigkeit zurückgeht. — G. Hyde und W. J. Smith haben Versuche über die *Wasserdurchlässigkeit von Cement und Cementmörteln* angestellt, welche ergaben, dafs die besseren Cemente, wenn sie unvermischt angewendet werden, weder nach 7 noch nach 28 Tagen Erhärtung Wasser durchlassen. Die weniger guten Sorten liefsen auch nur geringe Mengen hindurch; der schlechteste Cement liefs nach siebentägiger Erhärtung und bei einem Drucke von 13 Atmosphären in 24 Stunden etwa 40 g hindurch. Sämmtliche Mörtelproben hingegen erwiesen sich als durchlässig. — H. Schiffner beschrieb die Umstände und Verhältnisse, unter welchen eine *Erhärtung von Portlandcement* nicht stattfinden kann. Die störenden Ursachen können danach entweder in der Beschaffenheit des zum Mörtel verwendeten Sandes, in der Einwirkung fremder Stoffe auf den frischen Cementmörtel (von sauren Flüssigkeiten, Pflanzenölen, Gerbsäuren, saurem Bier in Kellern, Alkalisulfaten der Ziegelsteine oder des Bodens u. s. w.) oder in der unrichtigen Verarbeitung oder Behandlung des Mörtels (Stören desselben in der Bindezeit) liegen. Er kam zu dem Schlusse, dafs die Befeuchtung des Portlandcementmörtels und der Schutz desselben vor Austrocknung in den ersten Tagen nach der Herstellung unbedingte Erfordernisse für die gute Erhärtung sind. Ueber die *lufttreibenden Portlandcemente und die Darrprobe* entspann sich zwischen Schiffner und Tetmajer eine Discussion. — Die *Volumveränderung von Mörteln und Steinen* wurde von Schumann untersucht. — Schott besprach nochmals die Frage der *Zerstörung des Cementmörtels* am Stephansdome zu Wien [1]). — Goslich

[1]) JB. f. 1889, 2697.

erwähnte den Uebelstand, dafs *Bleiröhren oder Zinkrinnen*, welche *in Cement* eingebettet sind, sich schnell zersetzen. Nach Laube ist die Alkalität der Cemente an diesen Zerstörungen schuld. Seger beobachtete eine ähnliche Zerstörung von Zink bei Verwendung sulfathaltiger Steine. — Lieven vermerkte ein *Abblättern von in Cement eingelagertem Eisen* und schrieb die Ursache dieser Erscheinung dem Schwefelgehalte der Cemente zu. — Delbrück hingegen empfahl *Dampfkessel*, welche in feuchtes Mauerwerk gebettet sind, *mit Cement zu isoliren.* — Goslich beschrieb die *schwimmenden Cemente*, welche wahrscheinlich Oel enthalten. — Dyckerhoff untersuchte die Wirkung der *Magnesia auf Portlandcement.* Diese Wirkung äufsert sich in einer lange anhaltenden Ausdehnung des Fabrikates. Dieses Resultat wird durch eine Arbeit von Debray bestätigt, welcher fand, dafs Magnesia usta, zur Sinterung gebrannt und hierauf dem Portlandcemente beigemischt, ebenfalls eine starke und lange andauernde Ausdehnung des Cementes bewirkt. — Nach Schott erhärtet der *Magnesiacement von Sorel* nur an der Luft, weicht aber ferner an feuchter Luft wieder auf. — Dutoit hat Versuche über den Einflufs der *Korngröfse des Sandes* auf die *Erhärtung der Cemente* gemacht, welche ergaben, dafs die Festigkeit durch Anwendung des gröberen Sandes erhöht wird. — Im Auftrage Journet's wurden Untersuchungen über die Anwendung von salzhaltigem Wasser zur *Herstellung von Mörteln bei niedrigen Temperaturen* angestellt, welche ergaben, dafs die Benetzung mit Salzwasser geringere Festigkeit giebt, als die mit Süfswasser. Es ist jedoch ebenso richtig anzunehmen, dafs die niedrige Temperatur die Erhärtung der Mörtel verzögert hat. — Bernhofer machte den Vorschlag, *Sodalösungen dem Mörtel* hinzuzusetzen, um bei Frost mauern zu können. — L. D. Clave und P. Debray haben ebenfalls die *Durchlässigkeit von Cementmörteln* gegen Seewasser geprüft resp. gefunden, dafs Magnesiumsalzlösungen (in der Concentration des Seewassers) anfänglich durch Beton rasch filtriren, dafs dieser Vorgang jedoch nach einiger Zeit sich nicht mehr vollzieht. Dabei wird der Kalk des Cementes allmählich zum Theil durch Magnesia unter Volumvergröfserung des Betons und

schliefslichem Reifsen der Bauwerke ersetzt. 4 Thle. Sand, 1 Thl. Portlandcement und 11 Thle. Wasser geben den dichtesten *Mörtel*.

In Dingler's Journal [1]) wurden ferner die Bestimmungen des österreichischen Ingenieur- und Architektenvereins für die einheitliche Lieferung und *Prüfung von Romancement* wiedergegeben.

Le Chatelier [2]) berichtete über Versuche von Deval betreffend den Werth von *Heifswasserproben* bei der *Prüfung von Cement und hydraulischem Kalk*. Dieselben ergaben zunächst: 1. Die Festigkeitsproben mit kaltem Wasser lassen manche Cemente mit schlechten Eigenschaften nicht sogleich erkennen. 2. Mörtelproben aus Portlandcement guter Qualität widerstehen der Einwirkung von heifsem Wasser. Sie geben nach zwei bis sieben Tagen ungefähr dieselben Festigkeitszahlen, wie im kalten Wasser nach 7 resp. 28 Tagen. 3. Cemente geringerer Festigkeit, welche hydraulisch geringwerthige Substanzen enthalten, zerfallen, wenn man sie 24 Stunden nach dem Anmachen in heifses Wasser bringt. Nach längerer Erhärtung an der Luft widerstehen sie dem heifsen Wasser; die Festigkeitszahlen ferner für heifses und kaltes Wasser verhalten sich etwa so, wie bei den anderen Cementen. 4. Cemente, welche entweder in Folge schlechten Brandes oder übermäfsigen Zusatzes einen Ueberschufs von freiem Kalk enthalten, widerstehen, nach 24 Stunden in heifses Wasser gebracht, der Einwirkung desselben nicht. Sowohl bei Cementen als auch bei hydraulischen Kalken zeigen die Versuche mit heifsem Wasser einen Ueberschufs von freiem Kalk an, so dafs die Heifswasserprobe zur Controle des Fabrikationsbetriebes dienen kann. Zur Durchführung dieser Heifswasserproben hat man die Probekörper 24 Stunden nach ihrer Anfertigung in Wasser von 80° zu bringen und sieben Tage in demselben zu belassen. Schwach hydraulische Producte werden dagegen erst nach drei Tagen in heifses Wasser gelegt. Die Festigkeitszahlen für heifses Wasser nach sieben Tagen werden dann mit den Ergebnissen der Prüfung bei 28 Tage langer Kaltwasserlagerung verglichen.

---

[1]) Dingl. pol. J. 281, 90. — [2]) Daselbst 280, 182.

Erdmenger [1]) berichtete über die Wirkung des *Einmengens von Gyps in Rohmaterial von Portlandcement.* Gyps wird den Cementen oft zugesetzt, um sie langsamer bindend zu machen; es genügen hierbei Zusätze von 0,5 bis 2 Procent. Besser ist es jedoch, den Kalkgehalt des Gypses beim Cement in Rechnung zu ziehen, also die Cemente thonreicher und kalkärmer zu machen, so dafs nach erfolgtem Gypszusatz das Verhältnifs der Säurebestandtheile (Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd) zum Calciumoxyd etwa 1:1,84 bis 1,9 beträgt.

Auch Rigby [2]) besprach den *Einflufs des Gypses auf* die Eigenschaften des *Cementes* und beschrieb die Verfahrungsweise bei der Herstellung desselben durch directe Calcination des Gemenges von Kalk oder kohlensaurem Kalk mit Thon.

C. O. Weber [3]) besprach in einem Aufsatze die praktische *Anwendung von Magnesiacement.*

M. Dennstedt [4]) hat gefunden, dafs zum *Härten von Gypsabgüssen* sich sehr gut eine 15 procentige Lösung von dialysirter Kieselsäure eignet. Man läfst zu diesem Zwecke die Gypsabgüsse mit dieser Kieselsäurelösung sich vollsaugen und stellt sie dann an einen mäfsig warmen Ort zum Trocknen, wobei die Kieselsäure innerhalb des Gusses gerinnt. Hierauf kann man die so behandelten Gegenstände noch in eine 60 bis 70° warme, heifs gesättigte Barytlösung kurze Zeit eintauchen, dann abspülen und trocknen. Ebenfalls sehr harte Stücke erhält man, wenn man dem Gyps vor dem Giefsen trockene Metallhydrate (Thonerde- oder Zinkoxydhydrat) hinzusetzt, welche sich mit der Kieselsäure zu Salzen vereinigen. Schliefslich kann man die gehärteten Stücke vor der Behandlung mit Barytlösung vermittelst Metallsulfaten (Kupfersulfat) färben [5]).

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 593. — [2]) Monit. scientif. [4] 5, 955. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 111. — [4]) Ber. 1891, 2557. — [5]) JB. f. 1885, 2113.

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection.

E. W. Hilgard[1]) erstattete einen eingehenden Bericht über die Thätigkeit der *Agricultur-Versuchsstation der Universität von Californien* in dem Jahre 1890. Dieser umfangreiche Bericht, welcher Bodenanalysen, Analysen von Gesteinen, Düngern, Pflanzen, Früchten u. s. w. enthält, gestattet keinen kurzen Auszug.

W. H. Brewer[2]) erstattete an den Gouverneur von Connecticut den Jahresbericht über die Thätigkeit der *Agricultur-Versuchsstation von Connecticut* für 1890. Dieser umfangreiche Bericht gestattet ebenfalls keinen kurzen Auszug.

H. W. Wiley[3]) schrieb einen Bericht über die Thätigkeit und die Beschlüsse der 7. Jahresversammlung der Gesellschaft officieller *Agricultur-Chemiker der Vereinigten Staaten* von Nordamerika am 28., 29. und 30. August 1890.

Th. Schloesing Sohn[4]) hat Untersuchungen über die *Atmosphäre in Culturböden*, unter Benutzung eines eigenen *Apparates* bei den Gasanalysen, ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Der *Sauerstoff* existirt in der Atmosphäre des Bodens in großer Menge. 2. Sehr allgemein enthält die Atmosphäre des Ackerbodens bis zu einer Tiefe von 60 cm höchstens 1 Proc. *Kohlensäure*, jedoch etwa 20 Proc. Sauerstoff. 3. Die Maxima des Kohlensäuregehaltes in der Bodenluft entsprechen den heißen, ruhigen Monaten. 4. Die Menge der Kohlensäure im Ackerboden steigt mit zunehmender Tiefe. 5. Von einer Saison zur anderen kann die Zusammensetzung der Atmosphäre des gleichen Bodens starken Variationen unterliegen. 6. Diese Variationen sind durch verschiedene Ursachen, insbesondere durch wechselnde Temperaturen, Atmosphärendruck und Feuchtigkeit bedingt.

---

[1]) University of California, Agricultural Experiment Station, Sacramento 1891. — [2]) Annual Report of the Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven 1891. — [3]) United States, Departement of Agriculture, Bull. Nr. 28. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 23, 362.

C. J. H. Warren[1]) untersuchte den *eisen- und chromhaltigen Boden der Andamaninseln* (Ostindien). Derselbe enthält 1,6139 Proc. Chromoxyd und reagirt sauer.

L. Graudeau[2]) hat zur Erläuterung der *Erschöpfung des Bodens* eine *Heideerde* untersucht, in welcher eine Kentia (Palme) zwei Jahre lang ohne Dünger vegetirt hatte. Die Resultate waren folgende:

	Neue Erde	Erschöpfte Erde
Wasser	5,400 Proc.	5,200 Proc.
Organische Substanzen	16,200 „	23,900 „
Stickstoff	0,410 „	0,090 „
Kalk	1,920 „	0,625 „
Phosphorsäure	0,544 „	0,080 „
Kali	0,121 „	0,077 „
Sand u. s. w. (nicht gewogen)	70,405 „	70,028 „

Nachdem man der erschöpften Erde die verloren gegangenen Nährstoffe wieder hinzugefügt hatte, konnte die Kentia mit Vortheil wieder weiter vegetiren.

M. E. Jofta[3]) hat Untersuchungen über die *Zusammensetzung der Ramiepflanzen* ausgeführt, um die durch den Anbau

	Ganze Pflanze	Stengel ohne Rinde	Rinde	Blätter
Wasser	81,26	81,75	80,91	80,65
Organische Materie	17,25	17,68	18,78	15,54
Asche	1,49	0,57	0,31	3,81
Asche in der Trockensubstanz	7,950	3,120	1,620	19,690
Stickstoff der frischen Pflanze	0,258	0,146	0,210	0,481
Albuminoïde der frischen Pflanze	1,612	0,912	1,312	3,006
Die Asche enthielt in Procenten:				
K_2O	11,82	37,79	32,58	4,18
Na_2O	2,35	8,15	8,77	0,54
CaO	30,87	17,32	22,28	34,74
MgO	7,89	10,58	11,64	7,02
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	2,41	2,95	0,84	2,35
MnO	0,17	0,35	0,18	0,12
P_2O_5	7,29	16,38	12,64	4,72
SO_3	2,26	3,46	3,68	1,88
SiO_2	33,01	1,56	5,24	42,42
Cl	2,43	1,87	2,75	2,55

[1]) Chem. News 63, 85. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 276. — [3]) University of California, Agricultural Experiment Station, Bull. Nr. 94.

dieser Pflanze bedingte Bodenerschöpfung zu studiren. Die Pflanze enthielt in Procenten:

(Siehe Tabelle auf vorstehender Seite.)

G. de Marneffe[1]) hat Untersuchungen über die *Zersetzung der Silicate im Boden* (bei Ausschlufs organischer Substanzen) *durch Kalk und durch Gyps* ausgeführt, wobei Er fand, dafs in der That der Kalk bei Gegenwart von Feuchtigkeit, mit oder ohne freien Zutritt von Kohlensäure, Alkali aus den Silicaten frei macht, dafs dem Gyps jedoch ein zersetzender Einflufs auf die Bodensilicate nicht zukommt.

Berthelot und André[2]) berichteten über die Substanz, welche dem *Erdboden* beim Befeuchten *den eigenthümlichen Geruch* verleiht. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig, neutral, sowie ihr Geruch stechend campherartig. Der Körper läfst, in concentrirter, wässeriger Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt, ein Harz fallen; erhitzt man seine Lösung mit Kali, so entwickelt sich ein dem Aldehydharz ähnlicher Geruch. Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung wird durch die Substanz nicht reducirt; es liegt demnach kein Aldehyd vor. Mit Kali und Jod erzeugt die Lösung derselben reichlich Jodoform. Die Menge dieses Körpers im Erdboden ist aufserordentlich gering.

Dieselben[3]) haben gefunden, dafs sich die *Alkalien* (sowie Magnesia, Thonerde, Kalk und Eisenoxyd) *im Ackerboden* wie *in den Pflanzen* nur dann richtig bestimmen lassen, wenn man vorher die vorhandene Kieselsäure mittelst Flufssäure oder schmelzendem Kali entfernt hat.

G. Raulin[4]) hat unter dem Titel: „*Einflufs der Natur des Terrains auf die Vegetation*“ die Resultate von Culturversuchen mit Mais und Zuckerrüben auf verschiedenen Böden veröffentlicht. Ein Gemenge von Sand-, Thon-, Kalk- und Torfboden hatte für Mais und Rüben bessere Ernten ergeben, als jeder der einzelnen Böden für sich, und die Rüben enthielten einen

---

1) Chem. Centr. 1891 a, 629; Biederm. Centr. 1891, 294. — 2) Compt. rend. 112, 598; Bull. soc. chim. [3] 5, 575. — 3) Compt. rend. 112, 117; Bull. soc. chim. [3] 5, 569. — 4) Compt. rend. 112, 309.

über das Mittel hinaus reichenden Zuckergehalt. Die einzelnen Böden gaben wieder verschiedene Ernteresultate; für *Mais* ist nach dem angeführten Gemenge der Thonboden am geeignetsten; für das Gewicht der *Rüben* kommt in erster Linie der Torfboden, für deren *Zucker*reichthum der Kalkboden in Betracht.

M. Fleischer[1]) publicirte einen umfangreichen Bericht über die Eigenschaften des *Hochmoorbodens als landwirthschaftliches Culturmedium* (nach Untersuchungen von M. Fleischer, A. König, Kennepohl, C. Brunnemann, B. Tacke, F. Seyfert, W. Hefs und A. Hecht). Aus den Ergebnissen dieser Arbeiten sei das Nachstehende hervorgehoben: Die Moorbildungen, welche bei der Cultur des Hochmoorbodens in Betracht kommen, sind die Heideerde und der Moostorf. Streng vergleichbare Proben beider Moorbildungen lassen erkennen, dafs die *Heideerde* an Stickstoff, löslichen und unlöslichen Gesammtaschenbestandtheilen, an Kali, Eisenoxyd, sowie Phosphorverbindungen reicher ist als *Moostorf*, dafs dagegen in letzterem der Magnesiagehalt den der Heideerde überwiegt. Bedeutsamer noch für die Cultur ist die weit gröfsere Dichtigkeit der Heideerde gegenüber dem Moostorf. Diese Verschiedenheiten treten hauptsächlichst auf den Oberflächen der Böden auf. Durch das Brennen des Hochmoors wird ein Theil des Stickstoffs, und seines Gehaltes an Kali, Kalk, Magnesia, Phosphor und Schwefel aus ihrer für die Culturpflanzen nicht aufnehmbaren Verbindungsform in leichter lösliche Verbindungen übergeführt. Dadurch werden dieselben für die Pflanzenernährung tauglich, verfallen aber auch leichter dem auswaschenden Einflufs des Bodenwassers. Bleibt der „todtgebrannte“ Boden längere Zeit sich selbst überlassen, so siedelt sich allmählich wieder die Heide an, es bildet sich eine Schicht derselben, diese Oberflächenschicht nimmt an Dichtigkeit und an Volumprocenten aller für die Ernährung der Pflanzen wichtigen Stoffe um so mehr zu, je günstiger die Verhältnisse für das Wachsthum der Heidepflanzen sind, und je länger man der Fläche Ruhe gönnt. Weit stärkere Veränderungen erleidet die Ackerschicht des ausgetorften und

[1]) Landw. Jahrb. 20, 374.

nicht ausgetorften Hochmoorbodens durch die Dungcultur sowie derartige Behandlung in Verbindung mit der Zufuhr von Dünger. Nicht nur wird in Folge der Düngung der procentische Gehalt der Oberfläche an wichtigen Stoffen gröfser, sondern unter dem Einflufs besserer Entwässerung und Durchlüftung tritt auch eine energischere Zersetzung der vorher sperrigen, moorbildenden Pflanzenreste ein. Die Kalkung und Mergelung des Culturbodens hat nicht nur eine Vermehrung des Kalkgehaltes, sondern eine weitere nicht unbeträchtliche Verdichtung der Moormasse und daraus folgende Concentrirung wichtiger Pflanzennährstoffe in der Ackerschicht zur Folge. Auf den nach dem niederländischen Veenculturverfahren behandelten Hochmoorböden ist natürlich in Folge der starken Sandbeimengung der gewichtsprocentische Gehalt der Ackerschicht an wichtigeren Stoffen viel geringer, als in nicht besandeten Böden. Da aber die Besandung keine irgend erhebliche Vermehrung des Bodenvolums zur Folge hat, so braucht diese Schicht auf besandeten Böden an wichtigen Stoffen und namentlich an Stickstoff nicht ärmer zu sein, als auf nicht besandetem. In Folge der Düngung und Kalkung wird auch der unmittelbar unter der Ackerschicht liegende Moostorf im Laufe der Zeit nicht unerheblich mit wichtigen Stoffen angereichert. — Rücksichtlich der *Wasser- und Temperaturverhältnisse des besandeten und des nicht besandeten Hochmoorbodens* mufs auf die umfangreiche Originalarbeit von M. Fleischer[1]) verwiesen werden.

Berthelot und G. André[2]) haben eine Untersuchung der *Huminsubstanzen* begonnen und sich zunächst mit dem *Ulmin* oder der *Ulminsäure* beschäftigt[3]). Diese braune, unlösliche Substanz, entstanden durch die Einwirkung von Salzsäure auf Zucker, mufs als ein condensirtes Anhydrid (oder ein Gemenge von Anhydriden) aufgefafst werden, welches sich von einigen aus Zucker entstandenen Säuren ableitet. Bei der Behandlung mit Basen quillt das Anhydrid ähnlich einem Colloïd auf und es

---

[1]) Landw. Jahrb. 20, 771 bis 854. — [2]) Compt. rend. 112, 916. — [3]) JB. f. 1852, 673; f. 1873, 730; f. 1874, 897; f. 1875, 822.

entstehen geringe Mengen löslicher, basischer Salze, selbst Salze, welche sich von mehr hydratisirten Körpern ableiten, und endlich unlösliche Salze, welche die Hauptmasse ausmachen. Die Unlöslichkeit der letzteren Salze ist eine solche, dafs sie der wässerigen Lösung eines Alkalis dieses fast vollständig bei ihrer Bildung entziehen können. Es scheinen zwei Reihen unlöslicher Salze zu bestehen: Die einen bilden sich in concentrirten Alkalilösungen und enthalten eine Alkalimenge, welche der dreifachen Menge in den anderen, nach dem Waschen zurückbleibenden Salzen, innewohnenden Alkalimenge entspricht. Die gewaschenen, unlöslichen Salze werden durch Salzsäure vollständig zersetzt; andererseits zerlegt aber auch das Anhydrid schon in der Kälte beim Stehen theilweise eine Lösung von Chlorkalium. Kali, Natron, Baryt und Kalk verhalten sich einander ähnlich gegenüber dem Anhydrid; Ammoniak erzeugt jedoch mit dieser Substanz Ammoniumsalze amidirter Säuren. Das aus Zucker erhaltene *Anhydrid*, $C_{36}H_{16}O_{14}$, gab die *Salze* $C_{36}H_{15}KO_{14}$, $C_{36}H_{13}K_3O_{14}.nH_2O$, $C_{36}H_{10}K_6O_{14}.mH_2O$ und $C_{36}H_{15}NaO_{14}$.

C. v. John[1]) berichtete über ein *natürliches Vorkommen von Humussäure* in Theussau im Falkenauer Kohlenbecken. Dieses Material bildet nach J. Brüch den Ausbifs eines zu Tage tretenden Kohlenflötzes. Bei 100° entweichen aus der schwarzen, bröckligen Masse 59,25 Proc. Wasser; die Asche beträgt 5,25 Proc. In Ammoniak oder kohlensaurem Natron löst sich fast die ganze Substanz unter Hinterlassung eines thonigen Rückstandes auf. Aus einer solchen Lösung mit Salzsäure gefällt und bei 100° getrocknet, ergab die Verbindung bei der Elementaranalyse Werthe, welche zur Formel $C_{46}H_{46}O_{25}$ führten. In Alkohol ist diese Humussäure nahezu unlöslich. Beim längeren Liegen an der Luft verliert sie allmählich Wasser und büfst hierdurch ihre Löslichkeit in Ammoniak oder Natriumcarbonat theilweise ein.

E. Wollny[2]) hat Untersuchungen über die Beeinflussung der *Fruchtbarkeit der Ackerkrume durch die Thätigkeit der Regen-*

[1]) Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt Nr. 3, 1891. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 220.

würmer ausgeführt, welche nachstehende Resultate ergaben: Der wurmhaltige Boden besitzt unter sonst gleichen Umständen eine beträchtlich höhere Fruchtbarkeit, als der wurmfreie. Der mechanische Zustand des Bodens wird durch die Thätigkeit der Würmer in einer für das Pflanzenwachsthum günstigen Weise abgeändert, und zwar dadurch, daſs das Erdreich unter Mitwirkung der Würmer gelockert und für Luft und Wasser leichter durchdringbar wird. Die *Kohlensäure*entwickelung ist in dem wurmhaltigen Boden eine wesentlich intensivere, als in dem wurmfreien; desgleichen ist die Menge der in Wasser löslichen *Stickstoffverbindungen* und Mineralstoffe in der mit Würmern versehenen Erde gröſser, als in der wurmfreien.

Berthelot und André[1]) haben Ihre Versuche über *Stickstoffverbindungen in der Ackererde*[2]) fortgesetzt und nunmehr gezeigt, daſs die amidartigen Stoffe entweder wahre *Säureamide* oder *Alkalamide* (das sind Verbindungen von flüchtigen, stickstoffhaltigen Basen mit Säuren, welche bei der Zersetzung flüchtige Stickstoffverbindungen geben; oder auch Verbindungen von fixen, stickstoffhaltigen Basen mit Säuren, welche bei der Zersetzung nicht flüchtige Stickstoffverbindungen liefern) sind. Sie gaben ferner eine Bodenuntersuchung durch Behandlung der Ackererde mit Säuren und Basen zu dem Zwecke an, die Stickstoffmengen im Destillate und im Rückstande, sowie die in Wasser löslichen und unlöslichen Quantitäten Stickstoff zu bestimmen. Durch abwechselnde und andauernde Behandlung des Bodens mit Alkalien oder Säuren gehen gröſsere Mengen „von unlöslichem Stickstoff" allmählich in Lösung und werden assimilirbar. Die Wirkungen der Vegetation sind jedenfalls ähnliche, wenn sie auch nicht mit denselben Mitteln hervorgebracht werden.

Berthelot[3]) hat vorvorjährige Versuche über die *flüchtigen Stickstoffverbindungen aus dem Pflanzenboden*[4]) fortgesetzt. Hierbei hat sich gezeigt, daſs die Mengen dieser entwichenen Stickstoff-

---

[1]) Compt. rend. 112, 189; Bull. soc. chim. [3] 5, 643. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2706. — [3]) Compt. rend. 112, 195; Bull. soc. chim. [3] 5, 574. — [4]) Vgl. JB. f. 1889, 2704.

verbindungen bei durchfeuchtetem Boden gröfser waren, als bei trockenem Grund; ferner, dafs das Ammoniak darin in geringerer Menge vorhanden war, als die organischen Stickstoffverbindungen. Letztere scheinen eine Art von Pflanzenptomaïnen zu sein, welche unter dem Einflusse von Mikroben oder niederen Gewächsen entstehen.

R. Warington[1]) ist es bei Seinen Studien über *Nitrification* gelungen, aus Wiesenboden durch Züchtung in einer Salmiaklösung, die mit Calciumcarbonat versetzt war, einen *Organismus* zu gewinnen, der Ammoniak in *salpetrige Säure* überführte, welcher jedoch Nitrite nicht veränderte. Dieser Organismus bildet in Asparagin, Milch, Harnstoff und Urin salpetrige Säure. Nitrate werden durch denselben allerdings nicht zu Nitriten reducirt, auch trübt er Fleischbrühe nicht. Der fast kreisrunde Körperchen und ovale Kokken bildende Organismus assimilirt aus Carbonaten den Kohlenstoff, bedarf daher zur Ernährung keiner organischen Substanz. Calcium- oder Natriumdicarbonat und auch Calciumacetat begünstigen die Nitrification, nicht aber Natriumcarbonat. Ein *Salpetersäure erzeugender Organismus* konnte bisher noch nicht völlig isolirt werden. Er wächst in Lösungen von Kaliumnitrit, die frei von organischen Substanzen sind. In Gegenwart von Ammoniak liefert er weder Nitrit noch Nitrat. Natriumcarbonat begünstigt, Natriumdicarbonat verhindert seine Wirkung. Es scheint somit die Nitrification im *Ackerboden* in zwei Phasen durch diese zwei Organismen sich zu vollziehen.

A. Müntz[2]) hat Studien über die *Bildung der Nitrate im Boden* ausgeführt, wobei Er hauptsächlichst die Frage zu beantworten suchte, wie es komme, dafs in diesem nur geringe, hingegen bei Nitrificirungsversuchen im Laboratorium ziemlich grofse Mengen von Nitriten auftreten. Die mit sehr verdünnten Lösungen von reinem Calciumnitrit angestellten Versuche ergaben, dafs reiner Sauerstoff das Nitrit nicht zu Nitrat oxydirt, dafs reine Kohlensäure aus der Lösung salpetrige Säure austreibt, dafs aber ein Gemenge von Kohlensäure und Sauerstoff (Luft),

---

[1]) Chem. Soc. J. 59, 484. — [2]) Compt. rend. 112, 1142.

wie es im Boden vorkommt, sehr rasch das Nitrit in Nitrat verwandelt. Weitere Versuche lehrten, dafs dieser Oxydationsvorgang durch die nämlichen Mittel und ohne Mithülfe des nitrificirenden Organismus auch im Boden rasch stattfindet. In Folge dessen kann die Frage aufgeworfen werden, ob man anstatt von Nitratfermenten, nicht vielmehr von Nitritfermenten reden solle, welche den Ammoniakstickstoff bis zur salpetrigen Säure oxydiren, während die weitere Oxydation bis zum Nitrat durch die Kohlensäure und den Sauerstoff der Bodenluft besorgt wird.

P. Pichard[1]) hat vergleichende Untersuchungen über den Einflufs des *Eisensulfates und Gypses* auf die *Stickstoffconservirung* und die *Nitrification* in nackten *Böden* ausgeführt. Vom landwirthschaftlichen Standpunkte aus wird danach das Eisensulfat gute Dienste leisten bei Düngemitteln, in welchen die Ammoniakproduction eine rapide ist. Für organische Dünger, bei welchen die Transformation eine langsamere, ist der Gebrauch des Eisensulfates in Folge seiner antiseptischen Eigenschaften nicht rathsam. Als *Dünger* wird das Eisensulfat mit Vortheil bei von Thon entblöfsten, trockenen und kalkarmen Sandböden verwendet werden; in allen anderen Böden jedoch die Verwendung von Gyps vortheilhafter sein. Gegen die Chlorose wird der Gyps ein mindestens ebenso gutes Mittel sein, wie das Eisensulfat.

V. Marcano und A. Muntz[2]) haben gefunden, dafs der *Ammoniakgehalt im Regenwasser* in der tropischen Zone (Caracas in Venezuela) bedeutend gröfser, derjenige *der Luft* an diesen Orten jedoch geringer ist, als in der gemäfsigten Zone. — Albert Lévy[3]) schrieb zu vorstehender Abhandlung eine Bemerkung, in welcher Er darauf aufmerksam machte, dafs im Regenwasser unserer gemäfsigten Zone häufig mehr Ammoniak gefunden wurde, als Marcano und Muntz für die tropischen Länder angaben.

Th. Schloesing jun. und E. Laurent[4]) haben Ihre Ver-

---

[1]) Compt. rend. 112, 1455. — [2]) Daselbst 113, 779; vgl. JB. f. 1889, 2710. — [3]) Compt. rend. 113, 804. — [4]) Daselbst, S. 776.

suche über die *Fixirung des freien Stickstoffs durch die Pflanzen* [1]) fortgesetzt und nunmehr folgende Resultate erhalten: 1. Es giebt verschiedene niedere, grüne Pflanzen (Algen, Moos), welche aus der Atmosphäre Stickstoff aufnehmen können; 2. unter den eingehaltenen Bedingungen haben die nackte Erde, Hafer, Senf, Kresse und Spargel Stickstoff in keiner meſsbaren Menge aus der Luft entnommen, dagegen hatten Erbsen reichliche Mengen atmosphärischen Stickstoffs assimilirt. — Berthelot [2]) machte zu vorstehender Arbeit einige Bemerkungen. — A. Gautier und R. Drouin [3]) beanspruchten die Entdeckung der Rolle der niederen Pflanzen (*Algen*), welche dieselbe bei der Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs spielen, für Sich [4]), und hielten andererseits die von Ihnen schon früher [5]) aufgestellten Conclusionen über die Fixirung des Stickstoffs durch den Boden aufrecht. — Th. Schloesing jun. und E. Laurent [6]) schrieben hierauf eine Erwiderung.

W. O. Atwater und C. D. Woods [7]) haben Untersuchungen über die *Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff durch die Pflanzen* ausgeführt, welche die von Anderen [8]) gewonnenen Resultate bestätigten, daſs *Leguminosen* durch Vermittelung der Wurzeltuberkeln Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen, und daſs dies Pflanzen ohne Wurzeltuberkeln nicht leisten. Bei den Experimenten war eine Infusion des Bodens nicht nothwendig; es gelangten die Mikroorganismen oder ihre Sporen offenbar durch die Luft in den Versuchsboden. Auch Stickstoffverluste wurden (insbesondere bei Hafer und Korn) beobachtet; dieser Verlust war am gröſsten, wenn die Pflanzen den disponiblen Stickstoff in Form von Nitraten erhielten.

P. P. Dehérain [9]) hat Seine Untersuchungen [10]) über die von den *Drainagewässern* fortgeführten Mengen *Nitratstickstoff* fortgesetzt.

Wittmack [11]) veröffentlichte eine umfangreiche Arbeit über

---

[1]) JB. f. 1890, 2732. — [2]) Compt. rend. 113, 778. — [3]) Daselbst, S. 820. — [4]) JB. f. 1888, 2350 f. — [5]) Daselbst. — [6]) Compt. rend. 113, 1059. — [7]) Am. Chem. J. 13, 42. — [8]) Vgl. JB. f. 1889, 2704 ff., 2711. — [9]) Compt. rend. 112, 465. — [10]) JB. f. 1890, 2744 f. — [11]) Landw. Jahrb. 20, 963.

die *Wiesen auf den Moordämmen* in der königlichen Oberförsterei Zehdenick. Die Ergebnisse Seiner Untersuchungen faſste Er in folgenden Punkten zusammen: 1. Auf Niederungsmooren erzeugt schon bloſse Düngung, ohne Besandung und ohne Aussaat, einen üppigen Graswuchs, meist aber von gröberen Gräsern, und daneben den von vielem Unkraut. 2. Zur schnelleren Gewinnung besseren Futters auf solchen nur gedüngten Flächen erscheint eine Einsaat von Gras- und Kleearten nöthig. 3. Zur noch schnelleren Erzielung werthvollen Futters und zur vollständigen Unterdrückung des Unkrautes ist Uebersandung, Düngung und Einsaat von Gras und Klee nothwendig. 4. Eine Verminderung der Zahl der Arten nach der Düngung, wie sie auf gewöhnlichen sowie auch auf alpinen Wiesen einzutreten pflegt, ist auf den Moorwiesen bis jetzt nicht eingetreten, im Gegentheil, die Zahl der Arten hat zugenommen. 5. Leguminosen haben sich bis jetzt, selbst auf den stark kalkhaltigen Flächen, nicht eingestellt (Lotus uliginosus ist aber im Jahre 1891 reichlich erschienen).

A. Pagnoul[1]) hat Versuche über die *Düngung mit Stickstoff* in Form von *Salpeter* und *Ammoniak*stickstoff ausgeführt und ist zu dem Schlusse gelangt, daſs der Stickstoff unterschiedlos in Form von Salpeter- oder Ammoniakstickstoff angewendet werden kann, wenn alle für eine vollständige Nitrification erforderlichen Bedingungen gegeben sind, wie das bei Culturböden fast durchweg der Fall ist. Wird die Nitrification aber irgendwo beeinträchtigt, so sind die *Nitrate* den Ammoniaksalzen unbedingt vorzuziehen. Die Ueberführung des im Boden enthaltenen organischen Stickstoffs scheint so langsam vor sich zu gehen, daſs die Zufuhr von sicherer und schneller assimilirbarem Stickstoff stets nothwendig sein dürfte.

P. Freda[2]) berichtete über die im Jahre 1888 begonnenen *Düngungsversuche* auf einem römischen Acker.

O. Pitsch[3]) hat *Anbau- und Düngungsversuche* mit zwei Sorten *Sommergerste* zu dem Zwecke ausgeführt, um festzustellen,

---

[1]) Biederm. Centr. 1891, 508. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 477. — [3]) Biederm. Centr. 1891, 155.

ob auf sehr fruchtbarem Boden die späte Düngung mit Chilisalpeter thatsächlich die angenommene günstige Wirkung haben könne. Die Versuche ergaben, dafs die Düngung mit Chilisalpeter auf die Quantität der Ernte nachtheilig wirkte, dafs sich dagegen die Qualität des Kornes für Braugerste bei der späteren Stickstoffdüngung erheblich verbessert hat. Der Ernteertrag der Stammgerste war ein viel niedrigerer als derjenige der Chevaliergerste.

A. Pasqualini und V. Racah[1]) haben *Düngungsversuche für Kartoffeln* auf kieselreichem und humusarmem Boden gemacht und gefunden, dafs Phosphorsäuredüngung nur einen mittleren Effect hervorbrachte, dafs Stickstoffdüngung (sei es als Nitrat oder auch Ammoniumsulfat) total negative Resultate ergab, dafs endlich Kalidünger die *Stärke*production sehr steigerte.

A. Casali[2]) beobachtete eine *explosive Düngermischung.* Dieselbe bestand aus mit Schwefelsäure aufgeschlossener Knochenkohle, Chilisalpeter und *Glykosen* (von der Knochenkohle herrührend).

M. Märcker[3]) berichtete über die von der *Dünger*-Abtheilung der deutschen Landwirthschaftsgesellschaft veranstalteten Untersuchungen betreffs der Erfolge der Anwendung verschiedener *Kalisalze* und insbesondere des Kainits in der Praxis. Die aus den Untersuchungen gezogenen Gesammtergebnisse lassen den hohen Werth der Kalidüngung (insbesondere der Kali-Phosphatdüngung) erkennen.

Loges[4]) fand in einer Probe *Kalisalz* aus dem Salzwerke Inowraczlaw 14,8 Proc. Wasser, 3,0 Proc. Unlösliches, 0,4 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 39,4 Proc. Chlornatrium, 7,3 Proc. Chlorkalium, 8,9 Proc. Chlormagnesium, 17,4 Proc. Calciumsulfat und 9,3 Proc. Magnesiumsulfat.

A. Muntz[5]) hat Untersuchungen über die *Vertheilung des Seesalzes* in verschiedenen Höhen über dem Meere ausgeführt. Er fand, dafs auf hohen Bergen die mit den atmosphärischen

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 145. — [2]) Daselbst, S. 491. — [3]) Biederm. Centr. 1891, 232. — [4]) Daselbst, S. 420. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 24, 137.

Niederschlägen zugeführten Mengen von Seesalz viel geringer sind, als die in den Ebenen unter gleichen Umständen sich ablagernden Massen. Ebenso enthalten die Gebirgswässer weniger Chlornatrium, als die Flüsse der Ebenen, auch sind die Gebirgspflanzen ärmer an Kochsalz als die Pflanzen der Ebene. Desgleichen enthalten die Milch und das Blut der Thiere der Ebenen mehr Chlornatrium als die gleichen Producte der Gebirgsthiere.

Maercker[1]) hat Untersuchungen ausgeführt über den Einfluſs der *Phosphorsäuredüngung* auf die Zusammensetzung, den Ertrag und den Fabrikationswerth *der Zuckerrüben* in alten Rübenwirthschaften. Obzwar im Allgemeinen durch die Phosphorsäuredüngung ein höherer Ertrag zu constatiren war, so ist doch, in Anbetracht der Kosten der Düngung, hiermit ein Gewinn nicht erzielt worden. Ferner ergab sich, daſs sich ein qualitativer Unterschied in der Zusammensetzung der Rüben zu Gunsten der Phosphorsäuredüngung nicht erkennen lieſs. Endlich lieſs sich während der ersten Entwickelungszeit der Rüben eine durch die Phosphorsäuredüngung bedingte treibende Wirkung constatiren.

Th. Meyer[2]) beschrieb die von Ihm empfohlenen *Düngemittel: Kali- und Ammoniumsulfophosphat.* Dieselben werden gewonnen durch Einwirkung von Phosphorsäure auf die betreffenden Sulfate und bestehen in einer Verbindung von saurem Kalium- oder Ammoniumphosphat mit saurem Kalium- oder Ammoniumsulfat. Natriumsulfat liefert mit Phosphorsäure kein analoges Product. Der Vortheil dieser Düngemittel beruht in ihrer groſsen Löslichkeit in Wasser, in ihrer Mischungsfähigkeit mit Kalk und Thomasmehl ohne Verlust an in Wasser löslicher Phosphorsäure wie an Ammoniak, in der weniger leichten Ueberführung ihrer löslichen Phosphorsäure durch die Kalk-, Eisen- und Thonerdeverbindungen im Ackerboden in den unlöslichen Zustand, endlich in den stark sauren Charakter, wodurch auch stark eisen-thonerdehaltige Rohphosphate Producte liefern, welche nur geringe Mengen von unlöslicher Phosphorsäure enthalten.

---

[1]) Biederm. Centr. 1891, 244. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 478.

J. H. Vogel[1]) hat Versuche mit *Ammoniumphosphat als Düngesalz* angestellt und ist hierbei zu dem Ergebniſs gelangt, daſs dieses Salz in Gegenwart von Gyps ganz unwirksam ist. In Folge dessen hat Er das Verhalten von primärem, secundärem und tertiärem Ammoniumphosphat zu *Gyps* einer Untersuchung unterzogen, wobei Er fand, daſs sich alle drei Salze mit Gyps in Gegenwart von Wasser zu primärem, secundärem oder tertiärem phosphorsauren Kalk und Ammoniumsulfat umsetzen. Deshalb müſste man an Ammoniumphosphat als Düngemittel in erster Linie die Anforderung stellen, daſs in demselben kein secundäres oder tertiäres Salz enthalten ist.

Schucht[2]) hat ein Verfahren der *Herstellung von Superphosphat* aus eisenreichen Phosphaten angegeben. Basirend auf der Beobachtung, daſs nur die Eisenoxydsalze in den mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Phosphaten das Zurückgehen der Phosphorsäure veranlassen, nicht aber die Eisenoxydulsalze, und auf der Thatsache, daſs das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak luftbeständig ist, soll danach das feinst gemahlene Phosphat mit feinem Ammoniumsulfat (auf 4 Thle. Eisenoxyd theoretisch 7 Thle. Salz mit 24 Proc. Ammoniak) vermischt werden. 3 Thle. dieses Gemisches werden dann mit der für das ganze Phosphat nöthigen Schwefelsäure von 60° Bé. aufgeschlossen; die Masse wird mit Wasser verdünnt, in dieselbe schweflige Säure zur Reduction des Eisenoxydsalzes rasch eingetrieben, und nach beendetem Procefs der Rest des Phosphat-Ammoniumsalzgemisches hinzugefügt. 2 Proc. Eisenoxyd können in dem Superphosphat ohne Schädigung vorhanden sein.

J. Stoklasa[3]) hat Seine Studien[4]) über die *in Wasser löslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten* fortgesetzt und nunmehr die Wirkung des Di- und Tricalciumphosphates auf Monocalciumphosphat untersucht. Enthält das Monocalciumphosphat freie Phosphorsäure, so bildet sich aus letzterer und dem beigemengten Dicalciumphosphat das Monophos-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 568. — [2]) Daselbst, S. 667. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 38, 401. — [4]) JB. f. 1890, 2409 f., 2742.

phat bis zur vollständigen Sättigung der Lösung 1:200. Kochendes Wasser löst aus Dicalciumphosphat nur geringe Mengen Phosphorsäure. Das Monocalciumphosphat wird vom Dicalciumphosphat selbst nach monatelanger Einwirkung nicht zersetzt. Tricalciumphosphat wirkt in Gegenwart von Wasser allmählich, im trockenen Zustande jedoch schneller auf Monocalciumphosphat nach der Gleichung $3\,CaH_4(PO_4)_2 . H_2O + 3\,Ca_3(PO_4)_2 . 2\,H_2O + 15\,H_2O = 12\,CaHPO_4 . 2\,H_2O$ ein. Bei der Einwirkung von Tricalciumphosphat auf Monocalciumphosphat in Gegenwart von freier Phosphorsäure ergab sich, daſs die Säure mit dem Tricalciumphosphat das Dicalciumphosphat bildet, und das Monocalciumphosphat unverändert bleibt; ist jedoch eine ungenügende Menge von Phosphorsäure vorhanden, so findet nebenbei noch die Bildung von Diphosphat aus dem Tri- und Monophosphat statt. Der Gehalt an freier Phosphorsäure spielt daher in den Superphosphaten die erste Rolle.

J. Morrison[1]) besprach die *schädlichen Dämpfe der Düngerfabriken.* Bei der Herstellung von Superphosphat aus fluorcalciumreichen Mineralphosphaten entweichen hauptsächlich Dämpfe von Fluſssäure, Fluorsilicium und Schwefelsäure, während bei der Verarbeitung von thierischen Stoffen ölige Dämpfe auftreten. Er schlug vor, diese Dämpfe erst durch lange Canäle und dann durch mit Holzspäne gefüllte Thürme zu leiten, wobei eine Verdünnung der Gase durch Luft vermieden werden muſs.

F. Sestini[2]) hat *Vegetationsversuche mit Weizen unter Ersatz der Magnesia* des Culturbodens *durch Beryllerde* ausgeführt. Es zeigte sich, daſs bei vollständiger Abwesenheit von Magnesia und Anwesenheit von Beryllerde im Culturboden die Pflanze sich gut bis zur Blüthe entwickelt, daſs sich jedoch die Samenbildung nur kümmerlich vollzog. Die erhaltenen Samen waren klein und ihre Keimfähigkeit war gering.

Nach A. Stutzer[3]) wird *Martinschlacke* unter dem Namen Thomasschlacke verkauft. Eine Probe Martinschlacke enthielt:

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **10**, 338. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **20**, 256. — [3]) Biederm. Centr. 1891, 501.

11,44 Proc. Phosphorsäure, 40,86 Proc. Kalk, 14,31 Proc. Kieselsäure, 17,85 Proc. Eisenoxyd, 9,98 Proc. Magnesia und 5,56 Proc. Mangan, Thonerde und andere nicht näher untersuchte Stoffe.

V. Stein[1]) untersuchte 54 Proben *Thomasschlackenmehl* verschiedener Herkunft. Die Untersuchung lehrte, dafs in der weit überwiegenden Zahl der Proben nicht die geringste Ausscheidung von Thonerdehydrat bei Anstellung der Richter'schen Reaction beobachtet wurde, und besonders waren hiernach sämmtliche untersuchte deutsche Thomasmehle als nicht mit Redondaphosphat verfälscht zu bezeichnen. Bei fünf der englischen Proben war aber die Ausscheidung von Thonerdehydrat so bedeutend, dafs eine Verfälschung mit 10 bis 20 Proc. Redondaphosphat anzunehmen war. Die deutschen Mehle enthielten im Allgemeinen mehr Phosphorsäure und waren gröber als die englischen, während letztere wieder ein höheres specifisches Gewicht besafsen, als erstere Mehle. Das specifische Gewicht des Redondaphosphates beträgt 2,54, jenes des belgischen Phosphates 2,82, des S. Carolina-Phosphates 2,76, des Rock-Phosphates 2,86 bis 2,76 und jenes des norwegischen Apatites 3,14 bis 3,12. Erwärmt man Thomasschlackenmehl mit Natronlauge, so nimmt dasselbe, je nach der Gröfse des Gehaltes an Redondaphosphat, eine mehr oder weniger gelbe Farbe an; das reine Schlackenmehl bleibt bei gleicher Behandlung farblos.

J. Stoklasa[2]) berichtete über langjährige eingehende *Düngungsversuche mit Thomasschlacke.* Zunächst führte Er solche Versuche mit den Hauptrepräsentanten der Phosphorsäure in den concentrirten Düngemitteln, und zwar mit Monocalciumphosphat, freier Phosphorsäure, Di-, Tri- und Tetracalciumphosphat (chemisch reine Präparate) aus, welche ergaben, dafs in den Humusböden ein bestimmtes Quantum der Phosphorsäure in Form des Tetracalciumphosphates ebenso wirkt, wie das gleiche Quantum in Form des Monocalcium- und Dicalciumphosphates. Je mehr die Ackererde „Matière noire“ enthält, desto mehr erhöht die Phosphorsäure vom Tetracalciumphosphate die Pflanzen-

[1]) Biederm. Centr. 1891, 279. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 543, 563.

production. Auf Grund längerer Erfahrung über die Düngung mit Thomasschlacke in verschiedenen Ackererden zog Er nachstehende Schlufsfolgerungen: 1. Die Wirkung der *Thomasschlacke* wird von der Menge „Matière noire“ bedingt, welche nicht nur wegen ihrer Eigenschaft, das Wasser zurückzuhalten, sondern auch durch den Einflufs der Ulmin- und Huminsäuren die Zersetzung des *Tetracalciumphosphates* beschleunigt. 2. Enthält die Ackererde mehr als 3 Proc. „Matière noire“ des Humusbodens, so kann man mit Vortheil die Thomasschlacke wohl auch für Sommergetreide benutzen, jedoch ist es nöthig, dieselbe schon im Monat März einzuackern. Will man mit der Thomasschlacke den gleichen Erfolg wie mit der in Wasser löslichen Phosphorsäure erzielen, so mufs man von der activen Phosphorsäure der Thomasschlacke um die Hälfte mehr, und zwar 75 kg auf 1 ha, benutzen. Auf die an „Matière noire“ ärmeren Böden sind 100 kg der activen Phosphorsäure genannter Schlacke zu nehmen. 3. Die Herbstdüngung mit Thomasschlacken für Wintergetreide in den an „Matière noire“ reichen Ackererden hat einen guten Erfolg, wenn man auf 1 ha 75 kg der activen Phosphorsäure der Thomasschlacke benutzt; auf die ärmeren Ackererden, welche 1 bis 3 Proc. „Matière noire“ enthalten, sind 100 kg der activen Phosphorsäure der Thomasschlacke zu nehmen. Die letztere soll ferner eingeackert oder eingeeggt werden. 4. In Kalk- und Sandböden, welche weniger als 0,75 Proc. „Matière noire“ enthalten, genügten nach Seiner Erfahrung nicht einmal 100 kg active Phosphorsäure der Schlacke. — Sehr gute Resultate wurden sodann erhalten mit einer Thomasschlacke, welche mit Schwefelsäure behandelt worden war. — Kennt man die Beschaffenheit der Ackererde, so ist es nach den angeführten Versuchen leicht, so zu verfahren, dafs günstigere Verhältnisse erzielt werden können. Der Käufer soll nur die active (in Citronensäure lösliche) Phosphorsäure der Thomasschlacke bewerthen.

In der Chemiker-Zeitung [1]) wurde die Verwendung der *Kohlen- und Coaksaschen als Düngemittel* empfohlen. Im Durchschnitte enthielten 14 Proben solcher Aschen:

[1]) Chemikerzeit. 1891, 915.

Kieselsäure	40,87 Proc.	Kalk	3,57 Proc.
Thonerde	27,12 "	Magnesia	1,45 "
Eisenoxyd	22,95 "	Phosphorsäure	0,56 "
Manganoxyd	0,32 "	Schwefelsäure	2,37 "
Zinkoxyd	Spur	Kali (mit wenig Natron)	0,81 "

P. Marguerite-Delacharlonny [1]) hat Seine Versuche [2]) über die Anwendung des *Eisensulfates als Dünger und Desinfectionsmittel* im Weinbau fortgesetzt; Er hat nunmehr gefunden, daſs dieses Salz nicht nur ein vorzügliches Heilmittel für *Anthraknose* und andere durch niedere pflanzliche Parasiten hervorgerufene Krankheiten ist, sondern daſs das Eisensulfat auch im Stande ist, den *Weinstock* vor den Angriffen thierischer Schädlinge zu schützen.

E. W. Hilgard [3]) untersuchte das *Fettholz (Sarcobatus vermiculatus)* auf dessen *Düngerwerth.* Die Asche der Pflanze enthielt in Procenten:

SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	P_2O_5	SO_3	Cl
11,81	18,53	39,45	1,36	1,09	7,06	3,51	4,93	15,30

Roberts und Winy [4]) haben Versuche über die *Entwerthung von Stalldünger durch Auslaugen und Gährung* ausgeführt. Aus diesen Versuchen wird es wahrscheinlich, daſs *Pferdedünger*, der locker auf einen Haufen geworfen ist, innerhalb eines halben Jahres im Freien fast die Hälfte seines Düngerwerthes einbüſst, daſs eine festgestampfte Mischung aus Pferde- und Kuhdünger, die so gelagert ist, daſs alles auffallende Wasser rasch durchsickert, ebenso beträchtliche, wenngleich nicht so groſse Verluste erleidet, ferner, daſs kein bemerkenswerther Verlust stattfindet, wenn man den Dünger einfach trocknet.

A. Casali [5]) berichtete über die *Excremente der Seidenraupe als Dünger und als Nährstoff.* Mischungen der Excremente mit Mehlabfällen werden vom Vieh mit Begier gefressen, erzeugen jedoch eine Art fröhliche Trunkenheit. Die Ursache dieser Er-

---

[1]) Biederm. Centr. 1891, 122. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1763; f. 1885, 2127; f. 1887, 2615; f. 1889, 2720. — [3]) University of California, Agricultural Experiment Station, Bull. Nr. 94. — [4]) Biederm. Centr. 1891, 437. — [5]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 351.

scheinung scheint in dem Gehalte der Excremente an gewissen aromatischen Substanzen zu liegen. Einen Düngerwerth besitzen die Excremente nicht; dagegen liefsen sie sich mit Vortheil zur Darstellung von *Chlorophyll* verwenden.

A. Müntz und A. Ch. Girard [1]) haben den Werth von *animalischen Düngemitteln* untersucht, wobei Sie zunächst das *Nitrificirungs*vermögen dieser Substanzen feststellten, sowie dann durch Culturversuche die gefundenen Resultate controlirten. Nach dem Nitrificirungsvermögen theilen sich die Thierreste in drei Classen ein: Zur ersten Classe gehören trockenes Blut, Harnabfälle, trockenes Fleisch und Guano, welche das gröfste Nitrificirungsvermögen besitzen; zur zweiten Classe mit mittlerem Transformationsvermögen gehören gedörrtes Leder, Wollabfälle und Poudrette; in die dritte Classe mit geringstem Nitrificirungsvermögen gehören die nicht gedörrten Lederabfälle. Entsprechend diesem Nitrificirungsvermögen verhalten sich auch die Ernten auf Böden, welche mit solchen Düngemitteln versehen worden sind, nur hält die düngende Wirkung bei den Substanzen der zweiten Classe länger an, als bei denjenigen aus der ersten Classe, während das Düngemittel der dritten Classe überhaupt nur eine geringe Wirkung zeigt.

A. Stutzer [2]) theilte die *Analysen von* 58 verschiedenen *Futtermitteln* mit, bei welchen Er insbesondere die Proteïnstoffe berücksichtigte.

Ulbricht [3]) theilte folgende *Futtermittelanalysen* mit:

(Siehe Tabelle auf nebenstehender Seite.)

O. Reitmair [4]) hat ausgedehnte Versuche über die *Veränderlichkeit einiger Futtermittelfette* ausgeführt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: Das *Arachisfett* ist sehr veränderlich. In frischestem Zustande ist dasselbe fast farblos, klar, dünnflüssig und zeigt keine Ausscheidungen; Geschmack und Geruch desselben sind schwach und angenehm. Es enthält keine freien Fettsäuren, die Verseifungszahl ergiebt das Minimum, die Jod-

---

1) Compt. rend. **112**, 1458. — 2) Landw. Vers.-Stat. **38**, 469. — 3) Biederm. Centr. 1891, 283. — 4) Landw. Vers.-Stat. **38**, 373.

	Mittlerer Gehalt an Rohprotein Proc.	Mittlerer Gehalt an Rohfett Proc.	Mittlerer Gehalt freier Säuren (Oelsäure) im Rohfett Proc.	Mittlerer Gehalt an Oelsäure Proc.	Zugehöriger mittlerer Gehalt an Rohfett Proc.	Auf 100 Thle. Rohfett entfallen im Mittel an Oelsäure Proc.
Baumwollsamenkuchen . .	45,2	10,2	0,38	—	10,50	3,6
Baumwollsamenmehl . . .	44,1	11,6	0,95	—	11,07	8,6
Biertreber, getrocknet . .	21,3	6,8	1,30	—	6,52	19,9
Erdnufskuchen	45,8	8,4	5,18	—	8,77	59,1
Erdnufskuchenmehl	47,1	7,2	4,87	—	7,16	68,0
Fleischmehl	68,9	16,8	13,81	—	16,77	82,3
Hanfkuchen	31,8	10,1	0,38	—	10,44	3,6
Leinkuchen	32,8	15,5	0,80	—	13,58	5,9
Palmkernkuchen und -mehl	15,7	8,9	—	—	—	—
Palmkernkuchenschrot . .	—	—	0,31	0,31	7,66	4,0
Rapskuchen	35,7	8,4	0,67	—	8,26	8,1
Reisfuttermehl	11,8	12,7	9,33	—	12,62	73,9
Roggenkleie	16,3	3,6	0,64	—	3,57	17,9
Schlempe, getrocknet . . .	22,1	8,0	—	—	—	—
Sesamkuchen und -mehl .	40,3	13,7	9,92	—	13,76	72,1
Weizenkleie, grobe	14,4	3,8	0,92	—	14,52	6,3

zahl das Maximum der Werthe. Abgeprefstes *Erdnufsöl* verändert sich langsam und unbedeutend. Nur bei reichlichem Zutritt von Licht wird dasselbe nach längerer Zeit dickflüssig und ranzig; es zeigt dann eine niedrigere Jodzahl und höhere Verseifungszahl bei unbedeutender Erhöhung der Säurezahl. Das in den Erdnüssen enthaltene Fett verändert sich mit dem Altern der Früchte wenig, wenn die äufseren Schalen unverletzt blieben; aber auch zerbrochene Kerne haben nach Jahren noch einen niedrigen Gehalt an freien Fettsäuren; die Erhöhung der Verseifungszahl und Erniedrigung der Jodzahl ist nur bei alten verdorbenen Kernen erheblich, dann haben dieselben auch ein schlechtes Aussehen und ranzigen Geruch. Am bedeutendsten ist die Veränderlichkeit des *Erdnufskuchenfettes*, und dieselbe erreicht ihren Höhepunkt bei den fettärmsten Erdnufskuchen. Besonders die Säurezahl dieses Fettes steigt rasch nach dem Ab-

pressen. Die Jodzahl kann bis auf ein Drittel ihres ursprünglichen Werthes sinken, besonders wenn alte und schlechte Nüsse verwendet waren; die Verseifungszahl ist dann sehr bedeutend erhöht. Für jedes der genannten Fette gilt im Allgemeinen, dafs eine hohe Jodzahl desselben das beste Kennzeichen für die Frische des Kuchens und der zur Pressung derselben verwendeten Samen ist.

O. Kellner, Y. Kozai und Y. Mori[1]) haben Untersuchungen über die *Veränderungen der Futtermittel beim Einsäuern in Mieten* ausgeführt, wobei Sie zu folgenden Resultaten gelangten: 1. Die chemischen Vorgänge während der Säuerung der Futtermittel unter Luftabschlufs verursachen keinerlei merkbaren Verlust an Stickstoff, sofern das ursprüngliche Material frei ist von bestimmbaren Mengen Salpetersäure; 2. beim Trocknen des Sauerfutters, zum Zwecke der Analyse, entweicht Ammoniak durch Dissociation organischer *Ammoniaksalse*. In nitrathaltigen Futtermitteln wird jedoch die Salpetersäure durch die Vorgänge in den Mieten zerstört. Die Verdaulichkeit der Eiweifsstoffe nimmt beim Lagern in Mieten ab; nur die stickstoffarmen Futtermittel scheinen hiervon eine Ausnahme zu machen. Bezüglich der Verdaulichkeit des Roh*proteïns* standen die Laboratoriumsversuche mit den Thierversuchen im Widerspruch.

H. Schultze[2]) machte auf verschiedene *Verfälschungen von Futtermitteln* aufmerksam. Ein „*Reismehl A II*" bestand im Wesentlichen aus gemahlenen Reishülsen und erdigen, kohlensauren Kalk enthaltenden Substanzen; es enthielt:

Feuchtigkeit	10,70	Proc.
Mineralstoffe	19,05	„
Holzfaser (aschefrei)	27,18	„
Fett	3,78	„
Proteïn	5,75	„
Stickstofffreie Extractstoffe	33,54	„

Ein anderes „*Reismehl*" enthielt 14,55 Proc. Asche, 29,28 Proc. Holzfaser, 5,73 Proc. Fett und 7,38 Proc. Proteïn. In einem „*Reisfuttermehl*" waren sogar nur 2,8 Proc. Fett und 4,69 Proc.

---

1) Landw. Vers.-Stat. 39, 105. — 2) Biederm. Centr. 1891, 159.

Proteïn enthalten. Andere Reisfuttermehle mit abnorm hohem Proteïngehalt (36 Proc.) waren mit sogenanntem Proteïnmehl (der Reisstärkefabriken) vermischt. *„Haferkleie“* bestand nur aus gemahlenen Haferhülsen; *„Reiskleie“*, *„Erbsenkleie“* und *„Erbsenschrot“* enthielten nur die Hülsen und Schalen der betreffenden Früchte.

Ulbricht und Sauermann[1]) haben verschiedene *Papilionaceen* untersucht und gelangten zu nachstehenden procentischen Resultaten:

	Wasser	Rohproteïn	Rohfett	Stickstofffreie Extractstoffe	Rohfaser	Reinasche
Efsbare Platterbse (Latyrus sativus)	79,92	3,77	0,75	10,35	3,93	1,28
Narbonische Wicke	82,74	4,00	0,42	7,28	4,04	1,52
Ervum hirsutum (Vogelwicke)	75,02	4,57	0,68	11,98	4,89	2,86
Wicklinse	83,82	3,92	0,47	6,74	3,36	1,69
Weifssamige Wicke	78,47	4,53	0,34	7,56	6,79	2,31
Hopetounwicke	80,54	4,33	0,27	6,48	6,38	2,00
Peluschke	83,23	3,47	0,57	5,51	5,89	1,33
Waldplatterbse	81,35	5,26	0,43	5,97	5,75	1,24
Sandwicke von 1888	82,60	4,87	0,47	6,18	4,68	1,20
„ „ 1889	82,97	4,72	0,41	5,07	4,90	1,53

P. Baefsler[2]) hat *Süfsfutter aus Buchweizen* untersucht, wobei Er zu nachstehenden Resultaten gelangte:

	Buchweizen, frisch gemäht	Buchweizenensilage, frisch dem Feime entnommen
Wasser	73,57 Proc.	68,15 Proc.
Trockensubstanz	26,43 „	31,85 „
Hierin Asche	2,37 „	2,34 „
Rohfett	0,70 „	0,72 „
Rohproteïn	1,84 „	1,87 „

[1]) Biederm. Centr. 1891, 355. — [2]) Daselbst, S. 311.

	Buchweizen, frisch gemäht	Buchweizenensilage, frisch dem Feime entnommen
Rohfaser	6,20 Proc.	7,93 Proc.
Stickstofffreie Extractstoffe	15,32 „	18,99 „
Gesammtstickstoff	0,294 „	0,299 „
Stickstoff als Eiweifs	0,238 „	0,225 „
„ „ Nichteiweifs, „ „ Amid u. s. w.	0,056 „	0,074 „

Kellner [1]) berichtete über *Culturversuche mit Lespedeza bicolor, Turcz.*, japanisch *Hagi* genannt. Die Trockensubstanz der Ernte enthielt in Procenten: 17,7 Rohproteïn, 4,5 Rohfett, 34,3 Rohfaser, 38,4 stickstofffreie Extractstoffe und 5,1 Reinasche.

F. Holdefleifs [2]) hat das Seeling'sche *Lupinenentbitterungsverfahren* [3]) einer eingehenden Prüfung unterworfen. Nach diesem Verfahren werden die trockenen Lupinen mit heifsem Wasser übergossen. Zu Anfang der Campagne wird durch Zusatz von etwas Sauerteig oder saurer Milch eine Milchsäuregährung eingeleitet; später haften an den Gefäfswandungen genügende Mengen des Fermentes. Nach circa 10 Stunden wird die Jauche abgelassen, die Lupinen zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf $^3/_4$ Stunden mit Wasser gekocht, endlich noch unter Zusatz von 5 g Kochsalz auf 1 Liter ursprünglich trockener Lupinen $1^1/_2$ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Verfahren erfüllt in Beziehung auf den erstrebten Zweck durchaus die Voraussetzungen; bezüglich der Gröfse der Verluste an Nährstoffen ist dasselbe jedoch nicht besser, freilich aber auch nicht wesentlich ungünstiger, als die besten der bisher gebräuchlichen Entbitterungsmethoden.

N. Passerini [4]) hat die Hülsen von *Gleditschia triacanthos L.* in Beziehung auf ihren Werth als *Viehfutter* untersucht. Die trockenen Hülsen hatten folgende procentische Zusammensetzung:

---

[1]) Biederm. Centr. 1891, 619. — [2]) Daselbst, S. 383. — [3]) Daselbst 1881, 641; nicht in den JB. übergegangen. — [4]) Biederm. Centr. 1891, 421.

Stickstoffhaltige Stoffe, insgesammt	9,49
„ „ verdauliche	3,70
„ „ unverdauliche (Nucleïn)	5,79
Fett	1,28
Glycose	5,95
Gummi und Peptone	9,65
Cellulose, aschenfrei	9,63
Nicht bestimmte Stoffe	59,20
Asche	4,79
Gesammtstickstoff	1,52
Verdaulicher Stickstoff	0,59
Unverdaulicher Stickstoff	0,93
Im Wasser lösliche Stoffe	48,40

B. Böggild [1]) berichtete über vergleichende *Culturversuche* mit *Pastinak (Pastinaca sativa L.)* und *gelber Wurzel (Daucus Carota)*; Er theilte die von V. Stein gefundenen analytischen entsprechenden Resultate mit:

	Wasser Proc.	Trocken-substanz Proc.	Eiweifs Proc.	Zucker Proc.	Stärke Proc.	Holzfaser Proc.	Asche Proc.	Rest Proc.
Von Ladelundgård (schwarzer, humoser Boden):								
Gelbe Wurzel I	88,48	11,52	0,43	5,67	—	1,07	0,96	3,39
„ „ II	87,29	12,71	0,62	5,72	—	1,20	1,08	4,09
„ „ III	87,70	12,30	0,40	6,91	—	1,10	0,83	3,06
„ „ IV	88,75	11,25	0,47	5,90	—	1,18	0,86	2,84
Pastinak	78,04	21,96	0,91	5,18	9,45	2,46	1,14	2,87
Von Marslev (milder, humoser Boden):								
Gelbe Wurzel I	89,10	10,90	0,44	6,17	—	1,05	0,85	2,39
„ „ II	86,87	13,33	0,59	7,00	—	1,23	1,06	3,45
„ „ III	88,09	11,91	0,44	6,78	—	1,08	0,88	2,73
„ „ IV	88,44	11,56	0,43	5,85	—	1,20	0,85	3,23
Pastinak	76,69	23,31	0,95	5,54	9,85	2,62	1,17	3,18
Von Klompenborg (Moorboden):								
Gelbe Wurzel I	89,13	10,87	0,41	5,85	—	0,47	0,80	2,84
„ „ II	86,46	13,54	0,61	6,60	—	1,15	0,92	4,26
„ „ III	88,23	11,77	0,44	6,60	—	1,06	0,79	2,88
„ „ IV	88,54	11,46	0,44	6,38	—	1,16	0,82	2,66
Pastinak	80,50	19,50	1,18	4,08	7,81	2,36	1,00	3,07

[1]) Biederm. Centr. 1891, 455.

In der Versuchsstation Danzig [1]) wurden zwei *Möhrenspielarten* untersucht. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

	Vogesische Möhren (kurz und gedrungen)	Englische Riesenmöhren (lang)
Wasser	87,60	88,62
Proteïn	1,37	0,97
Fett	8,58	8,27
Stickstofffreie Nährstoffe	0,34	0,42
Rohfaser	1,02	1,01
Asche	1,09	0,71
Sand	—	—

K. Müller [2]) untersuchte *getrocknete Rübenschnitzel* auf ihren Futterwerth. Die Zusammensetzung der Trockenschnitzel war im Mittel folgende:

	Ungekalkte Schnitzel	Gekalkte Schnitzel
Proteïn	8,29 Proc.	7,61 Proc.
Fett	0,88 „	0,84 „
Stickstofffreie Stoffe	61,14 „	59,91 „
Rohfaser	17,38 „	17,17 „
Asche	4,24 „	6,23 „
Feuchtigkeit	8,07 „	8,24 „

D. Wilson jun. und P. R. Harper [3]) haben Untersuchungen über die *Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Grünfutter und Ensilagefutter* ausgeführt sowie Bemerkungen über die künstliche Verdauung als analytische Methode bei *Futtermittel*untersuchungen gemacht.

E. v. Wülcknitz [4]) hat die *Zusammensetzung des Andelheues* (Seerispengras, Glyceria oder Poa maritima) untersucht, wobei Er folgende Resultate erhielt:

In der Trockensubstanz:	Proc.	Zusammensetzung der Asche:	Proc.
Proteïnstoffe	8,06	Kieselsäure + Sand	31,13
Fett	0,73	Kalk	2,13
Holzfaser	28,74	Natron	23,49
Asche	10,66	Kali	10,76
Stickstofffreie Extractstoffe	51,81	Phosphorsäure	3,90
Davon Eiweifs	3,04	Sonstige Aschenbestandtheile	28,59

[1]) Biederm. Centr. 1891, 497. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 46; Biederm. Centr. 1891, 354. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 115. — [4]) Biederm. Centr. 1891, 281.

G. Lechartier[1]) hat Untersuchungen über die *Zusammensetzung des Topinambur* unter Berücksichtigung seiner Mineralbestandtheile ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs die auf ungedüngtem oder nur mit Phosphat gedüngtem Boden wachsenden Pflanzen schon im September schwarze, trockene Blätter (besonders am unteren Theile des Stammes) zeigen. Diese Blätter trocknen ein, wenn sie nicht mehr die entsprechende Menge Phosphorsäure oder Kali enthalten (per Kilogramm Trockensubstanz 3,48 bis 4,10 g Phosphorsäure oder 3,18 bis 3,36 g Kali). Die Analyse der abgestorbenen und der grünen Blätter zeigt am besten, in welcher Richtung der Boden arm an Nährstoffen ist.

A. Emmerling[2]) hat gefunden, dafs das im Handel vorkommende *Erdnufsschalenmehl* im Wesentlichen aus Erdnufshülsen besteht. Die Analysen von sechs Proben dieses Mehles ergaben:

	Minimum	Mittel	Maximum
Wasser	7,26	7,95	8,58
Asche	3,83	10,15	14,31
Rohproteïn	7,64	8,23	8,97
Rohfaser	48,87	53,66	58,96
Kohlenhydrate	15,88	16,33	16,85
Rohfett	3,46	4,11	5,65

Vom Rohproteïn war nur etwa die Hälfte verdaulich.

A. Müller[3]) besprach die Verwendung der *schwedischen Heringskuchen*, insbesondere jener von C. Weigelt hergestellten, *als Futtermittel.* Nach einer Analyse von H. v. Geyerfeldt enthalten mit Hafermehl hergestellte Heringskuchen 6,7 Proc. Wasser, 18,5 Proc. Fett, 40,3 Proc. Proteïn, 28 Proc. Kohlenhydrate und 6,5 Proc. Asche (hauptsächlichst Calciumphosphat).

L. Ketjen[4]) berichtete über die Art der *Beseitigung und Verwerthung der Fäcalstoffe* in Amsterdam nach einem von Ihm vorgeschlagenen Verfahren. Danach werden durch Erhitzen mit Zusatz von etwas Kalk die gesammelten Fäcalwässer vom Ammoniak befreit, welches als *Ammoniumsulfat* gewonnen wird, während die rückständigen Kalkkuchen als Düngemittel Verwendung finden

[1]) Compt. rend. 113, 423, 451. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 606.
[3]) Chem. Centr. 1891 b, 46. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 294.

sollen. A. Mayer hat solche Kalkkuchen untersucht; Er empfahl dieselben als Dünger überall dort, wo kalkarme Erdsorten (saure Wiesen, Kleiböden) vorwiegen.

M. v. Pettenkofer[1]) hielt einen lesenswerthen Vortrag über *Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse*, in welchem Er insbesondere die die Stadt München betreffenden Verhältnisse besprach.

T. M. Drown[2]) hielt einen Vortrag über *Wasserreinigung*, in welchem Er die natürliche und künstliche Reinigung der Wässer besprach, sowie hierbei besonders die Verhältnisse von Berlin und London berücksichtigte.

J. König[3]) schrieb einen Aufsatz „zur Klärung der *Wasserreinigungsfrage*“, zu welchem H. Schreib[4]) kritische Bemerkungen machte.

W. Thomsen[5]) kritisirte in einem Aufsatze, betitelt „*Notizen über Analysen von Abwässern und über die Methoden zur Bestimmung des Werthes concurrirender Methoden für Reinigung von Abwässern*“, die Resultate der Untersuchungen einer Commission von technischen Chemikern, welche mit Rücksicht auf die Verhältnisse von Salford verschiedene bekannte Reinigungsmethoden von Abwässern zu prüfen hatte.

A. und P. Buisine[6]) empfahlen zur *Reinigung der Industrieabfallwässer* und *der Cloakenwässer* das aus Pyritröstrückständen und Schwefelsäure von 66° Bé. hergestellte *Ferrisulfat*.

G. E. Davis[7]) besprach die verschiedenen Methoden zur *Reinigung der Abwässer*; Er schlug vor, dieselben mit Kalk in zwei Portionen zu versetzen und hierauf einen Strom von erwärmter, mit Kohlensäure gemischter Luft über die Oberfläche der Flüssigkeit zu leiten. Die entweichenden, ammoniakhaltigen Gase werden durch Schwefelsäure geleitet; man gewinnt derart *Ammoniumsulfat*, während der Kalkbrei zur Fabrikation von Cement dienen soll.

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 39; Chem. News 64, 197 (Ausz.). — [2]) Chem. News 63, 46, 56. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 541. — [4]) Daselbst, S. 669. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 330. — [6]) Compt. rend. 112, 875. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 221.

H. Schultze[1]) hat die *Abflufswässer von Zuckerfabriken* untersucht. Diese Abflufswässer passirten Klärbassins und wurden dann der Berieselung zugeführt. In 1 Liter Abflufswasser waren enthalten:

	Trocken-substanz g	Glühverlust g	Suspendirte Stoffe g	Gesammt-stickstoff mg	Ammoniak-stickstoff mg	Phosphor-säure mg	Kali mg	Kalk mg	Chlor mg	Schwefel-wasserstoff
Hessen:										
Vor der Berieselung	1,4325	0,5825	0,5463	42,1	19,9	14,4	54,4	204,0	—	Vorhanden
nach „ „	0,8882	0,1140	0,0200	7,3	1,2	2,2	12,9	306,7	—	0
vor „ „	1,4903	0,7485	0,5529	47,4	25,3	11,5	55,6	189,8	34,6	Vorhanden
nach „ „	0,8568	0,1175	0,0220	5,8	1,3	3,2	13,8	275,8	44,5	0
vor „ „	1,0139	0,3616	0,1838	36,7	5,0	7,4	50,9	177,8	24,7	Vorhanden
nach „ „	0,9230	0,1039	0,0210	4,8	0,2	1,0	8,7	280,7	44,5	0
vor „ „	0,9629	0,3875	0,1568	31,8	5,0	6,4	44,0	175,8	27,2	Vorhanden
nach „ „	0,9380	0,1998	0,0270	9,6	0,4	1,9	11,6	287,7	42,0	0
Mattierzoll:										
Vor der Berieselung	1,1312	0,4200	0,1498	23,6	12,2	8,9	43,6	—	39,5	Spuren
„ „ „	1,2796	0,5814	0,1518	24,9	2,5	7,0	55,5	180,8	29,6	0
nach „ „	0,9240	0,1099	0,0200	6,3	0,8	1,9	19,3	272,7	34,6	0
Uefingen:										
Vor der Berieselung	13,0332	1,6812	11,1429	41,2	3,3	16,0	64,1	249,8	—	0
Rühland und Comp.:										
Vor der Berieselung	2,3901	1,3675	0,3524	38,4	2,5	11,5	92,6	300,9	29,6	Vorhanden
Hessen:										
Abflufs aus d. Absatz-bassin	0,9529	0,3755	0,1029	15,7	0,7	5,1	40,3	175,8	22,2	Vorhanden
Abflufs aus d. Absatz-bassin	1,0010	0,4116	0,0859	17,2	0,7	5,4	40,9	179,8	18,5	Vorhanden
Abflufs aus d. Kohlen-wäsche	0,9789	0,4125	0,2407	50,3	13,2	16,0	42,0	169,8	29,6	0
Abflufs aus d. Kohlen-wäsche	1,1277	0,4613	0,2407	47,4	13,2	9,6	47,5	186,8	29,6	0

Die Reaction aller Abwässer war neutral; Salpetersäure oder salpetrige Säure konnten in keinem Falle nachgewiesen werden.

[1]) Biederm. Centr. 1891, 217.

B. Proskauer[1]) berichtete über die *Reinigung der Schmutzwässer* nach dem System Schwartzkopff. Diesem System gemäfs werden die Abwässer und *Fäcalien* nach der Zerkleinerung mit Kalk, Magnesiumsulfat, mit Schwefelsäure aufgeschlossenem Lahnphosphat und mit Chlormagnesium gemischt, sodann über ein Torffilter filtrirt. Der Rückstand (Schlamm) wird hierauf mit dem Torf auf Poudrette verarbeitet. Die Untersuchung dieses Systems der Abwässerreinigung ergab folgende Resultate: 1. Die Klärung ist eine vollkommene und wird im Wesentlichen durch den *Kalk* erreicht; die Torffiltration ist bei der Klärung nicht betheiligt. 2. Von den gelösten organischen Stoffen werden durch dieses System nur die nicht flüchtigen, und auch diese nur in wenig zersetzter Jauche, theilweise (61 Proc.) entfernt; auf die gelösten, stickstoffhaltigen Substanzen übt das Verfahren nur einen geringen Einflufs aus. 3. Die chemische Wirkung auf die gelösten Stoffe kommt fast ausschliefslich dem Zusatz von Kalk zu. 4. Die Torffiltration hat auf die gelösten Stoffe nur insofern einen Einflufs, als dieselben durch die von Neuem eintretende Fäulnifs weiter zersetzt und theilweise in flüchtige Verbindungen übergeführt werden. Eine Nitrification der stickstoffhaltigen Stoffe findet durch die Filtration nicht statt. 5. Durch das Reinigungsverfahren wird zugleich der gröfste Theil der *Mikroorganismen* niedergeschlagen; dagegen nimmt die fast keimfreie, geklärte Flüssigkeit durch die Torffiltration wieder reichlich Mikroorganismen auf. 6. Die desinficirende Wirkung der Chemikalien beruht ausschliefslich auf dem Gehalt der letzteren an Kalk; sie wird abgeschwächt durch die anderen Chemikalien, welche denselben theilweise in unwirksame Verbindungen überführen. 7. Die geklärte Jauche ist sowohl vor als nach der Filtration reich an gelösten organischen, auch stickstoffhaltigen Verbindungen und geht deshalb leicht in stinkende Fäulnifs über. 8. Die nach diesem Verfahren gereinigten Wässer dürfen demnach nicht öffentlichen Wasserläufen zugeführt werden. Sollte dennoch ein solcher Vorgang stattfinden, so müfste die

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 839; Zeitschr. angew. Chem. 1891, 347 (Ausz.).

Jauche mindestens auf das 100fache verdünnt und vorher vollkommen desinficirt werden. 9. Die Poudrette enthält die Fäcalien in ungenügend desinficirtem Zustande. 10. Die Torffiltration beeinflufst das Reinigungsverfahren eher in nachtheiliger als in vortheilhafter Weise.

C. Fermi[1]) hat Versuche über die *Reinigung der Abwässer durch Elektricität*[2]) gemacht. Bei Anwendung eiserner Platten von 80 qcm Oberfläche als Elektroden war die Wirkung des elektrischen Stromes stärker als bei kleineren Platten, oder solchen aus Kupfer, Kohle resp. Platin. Die organischen Stoffe in 1 Liter Wasser konnten durch einstündige Einwirkung eines Stromes von 0,5 bis 1,0 Ampère sowie bei Anwendung flacher, eiserner Elektroden von 5 qcm und 5 cm Abstand von einander bis zu einem Drittel reducirt resp. die Zahl der Keime um das 50- bis 100fache verringert werden. Die Wirkung eines Stromes von 0,42 Ampère auf 1 Liter Canalwasser, eine Stunde lang fortgesetzt, war geringer, als die eines Zusatzes von 1 Proc. Kalk. Während durch den Kalkzusatz das Wasser 48 Stunden steril blieb, hatte das elektrisirte Wasser nach dieser Zeit wieder die fünffache Anzahl Keime. Die oxydablen, organischen Stoffe des Canalwassers konnten bis zur Hälfte reducirt werden; *Oxalsäure* in 0,2 Prom. Concentration wurde durch den Strom von 0,55 Ampère zu zwei Drittel oxydirt, *Weinsäure* durch 0,60 Ampère auf das 30fache reducirt; in stärkerer Concentration trat keine Oxydation der letzteren Säure ein. Die *Zuckerarten* widerstanden selbst Strömen von 2 Ampère. Der Kochsalzzusatz begünstigte die Oxydation und Zerstörung der Keime wesentlich. Auf eine Chlorammoniumlösung (0,078 Prom.) und eine *Harnstoff*lösung (2 Prom.) war der einstündige Strom von 1,1 Ampère ohne Einwirkung. Salpetrige Säure wurde zu Ammoniak reducirt. Eine besondere Wirkung auf Indigo, concentrirten Harn und auf unverdünnte Milch konnte nicht wahrgenommen werden. Der Harn wurde nur alkalisch und gab einen voluminösen Niederschlag; dagegen wurde bei verdünntem Harn eine Abnahme der

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 824. — [2]) Vgl. Webster's Verfahren, JB. f. 1890, 2758, 2876.

organischen Stoffe bemerkt. Bei dem Webster'schen (l. c.) Verfahren werden durch die Fällung des Eisenoxydhydrates und durch die Gasentwickelung die suspendirten Stoffe theils niedergeschlagen, theils an der Oberfläche der Flüssigkeit angesammelt. Durch den elektrischen Strom entstehen Zersetzungen unter Bildung von Ammoniak, Sauerstoff und Chlor, welches letztere die Keime zum Theil vernichtet.

J. N. Zeitler[1]) hat die *Abwässer einer Federnfabrik*, welche nach dem Passiren einer Naturfilteranlage in den Neckar abfliefsen, untersucht und gefunden, dafs die Reinigungsanlage ihren Zweck hierbei zur Genüge erfüllt.

C. G. Moor[2]) beschrieb die üblichen Methoden der *Reinigung*, resp. *Wegführung der Abfallwässer der Städte* und hat Versuche ausgeführt, die nach irgend einem Fällungsverfahren gewonnenen festen Bestandtheile dieser Wässer auf *Ammoniak* zu verarbeiten.

Röser[3]) empfahl zur *Reinigung* (Bleichen) *und Desinfection von Schwämmen* die Behandlung derselben mit Bromwasser. Die Schwämme werden zunächst in schwache Natronlauge (pro Liter 20 Tropfen Natronlösung), dann mehrmals in lauwarmes Wasser von 40 bis 45° gelegt, und hierauf im Bromwasser (auf 1 Liter destillirtes Wasser 30 g gesättigtes Bromwasser) gebleicht, resp. desinficirt. Zum Schlusse werden die Schwämme sodann mit schwach alkalischem und reinem Wasser gewaschen.

A. Grittner[4]) beobachtete die *Zerstörung imprägnirter Schwellen mittelst Eisen.* Durch Versuche zeigte Er, dafs Eisen von verdünnter Chlorzinklösung angegriffen wird, welcher Vorgang durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird: I. $2 ZnCl_2 + 2 H_2O + Fe_2 = 2 ZnO + Fe_2Cl_4 + 2 H_2$; II. $3 Fe_2Cl_4 + 3 O = Fe_2O_3 + 2 Fe_2Cl_6$. Zur Beseitigung dieses Uebels empfahl Er, die Dexelfläche des Holzes stark mit Theer zu bestreichen, und anstatt der jetzigen Eisennägel verzinkte Nägel zu verwenden.

A. Link und A. Voswinkel[5]) haben Ihre Untersuchungen über *Sublimatverbandstoffe*[6]) fortgesetzt. Durch erneute Ver-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 216. — [2]) Chem. News 64, 144. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 781. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 414. — [5]) Chem. Centr. 1891 a, 190. — [6]) JB. f. 1890, 2763.

suche konnten Sie feststellen, dafs reine *Cellulose* Quecksilberchlorid nicht reducirt, dafs jedoch das vorhandene *Holzgummi* es ist, welches die bedeutende Reduction des Sublimates veranlafst. Reine Cellulose kann daher dauernd haltbare Sublimatverbandstoffe liefern. Auch *Glycerin* bewirkt ein Zurückgehen des Sublimatgehaltes der Verbandstoffe; in Folge dessen schlugen Sie vor, bei der Imprägnirung das Glycerin durch Chlorlithium zu ersetzen und dieselbe mit alkoholischen Lösungen vorzunehmen. Aus den Versuchen ergaben sich die praktischen Schlufsfolgerungen, dafs zur Darstellung der Verbandstoffe nur ein von Holzgummi und von Fettsäuren freier Stoff Verwendung finden soll, dafs das Glycerin durch *Chlorlithium* ersetzt werde und dafs zur Umhüllung nur solche Stoffe verwendet werden dürfen, welche Sublimat nicht reduciren. Eine vollständige Conservirung des Sublimates scheint jedoch nicht möglich zu sein.

E. Swoboda [1]) hat sieben verschiedene Proben von sogenanntem *Carbolpulver* österreichischer Herkunft untersucht und in denselben 2,4 bis 17,5 Proc. Aetherextract sowie 2,3 bis 5,2 Proc. Phenol gefunden.

K. Kolbe [2]) hat gefunden, dafs sich *Phenole* (insbesondere Kresole) *und Theere in* reichlicher Menge in den neutralen, mehr oder weniger gesättigten *Lösungen* der Salze der o-Oxybenzoësäuren, o-Oxybenzolsulfosäuren, Benzolcarbonsäuren und Phenole, sowie deren Homologen leicht auflösen, und dafs die Gegenwart der Phenole die Löslichkeit der Salze im Wasser mitunter bedeutend erhöht, z. B. des *Natriumsalicylats.* Es können auf diese Art phenolreiche, neutrale *Desinfectionsmittel* geschaffen werden, welche beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt werden.

G. A. Raupenstrauch [3]) beschrieb in eingehender Weise das *Lysol* [4]), seine Darstellung, Eigenschaften und Prüfung.

Die Arbeit von C. Engler [5]) über das *Lysol* wurde auch an anderer Stelle [6]) mitgetheilt.

---

1) Chemikerzeit. 1891, 1041. — 2) Monit. scientif. [4] 5, 294. — 3) Arch. Pharm. 229, 197. — 4) JB. f. 1890, 2871. — 5) Daselbst. — 6) Monit. scientif. [4] 5, 165.

J. Schenkel[1]) schrieb unter dem Titel „*Zur Geschichte des Sapocarbols*[2]), *Creolins*[3]) *und Lysols*[4])" eine Prioritätsreclamation, in welcher Er nachwies, dafs die Priorität der Erfindung resp. Darstellung in Wasser leicht löslicher Theeröle und Kresole Ihm, resp. der chemischen Fabrik Eisenbüttel zukommt.

H. Weller[5]) untersuchte das als *Desinfections- und Desodorisirungsmittel* empfohlene, von drei gerichtlich vereidigten Chemikern geprüfte und für zweckentsprechend befundene, sogenannte *Osalin*. Nach Seiner Untersuchung ist dieses Präparat gänzlich werthlos. In 100 Thln. desselben waren enthalten:

Feuchtigkeit	7,0100	Kohlensaure Magnèsia	6,8408
Sand	2,3310	Magnesia	13,8963
Eisenoxyd	0,3042	Schwefelsaure Magnesia	23,5500
Thonerde	1,5044	Chlorkalium	2,5583
Aetzkalk	6,0545	Chlornatrium	1,5227
Kohlensaurer Kalk	2,7727	Schwefelsaures Natron	4,2850
Phosphorsaurer Kalk	3,0016	Unterschwefligs. Natron	2,5531
Schwefelsaurer Kalk	21,8154		

Atkinson, Woodworth, Gilette und Bailey[6]) theilten Ihre Erfahrungen über die Anwendung *arsenigsaurer Salze zur Vertilgung von Insecten* mit.

H. Quantin[7]) empfahl zur Bekämpfung von an der Luft lebenden *Parasiten* eine Mischung von *Schwefelkohlenstoff* mit einem vegetabilischen Oel und kalkfreiem, schwach mit Soda alkalisch gemachtem Wasser.

A. Rommier[8]) beschrieb die Vortheile der Verwendung wässeriger Lösungen von *Schwefelkohlenstoff zur Vernichtung der Reblaus.*

P. Cazeneuve[9]) hat mit sehr gutem Erfolge eine Mischung von *Schwefelkohlenstoff* und *Vaseline* an mit *Phylloxera vastatrix* behafteten *Weinstöcken* angewendet. — A. F. Marion und G. Gastine[10]) bemerkten hierzu, dafs nach Ihren Versuchen alle Mittel, welche dem Schwefelkohlenstoff zugesetzt werden, um

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 639. — [2]) JB. f. 1890, 2871. — [3]) JB. f. 1888, 2714. — [4]) JB. f. 1890, 2871. — [5]) Chemikerzeit. 1891, 300. — [6]) Biederm. Centr. 1891, 411. — [7]) Compt. rend. 112, 1283. — [8]) Daselbst, S. 1330. — [9]) Daselbst, S. 971. — [10]) Daselbst, S. 1113.

dessen Verdunstung zu verlangsamen, bisher nur historisches, aber kein praktisches Interesse haben. Auch die Schwefelkohlenstoff-Vaseline hat nur geringen Werth. Das einzige praktische Verfahren besteht in der wiederholten Behandlung der Wurzeln des Weinstockes mit Schwefelkohlenstoff allein.

A. Petermann [1]) hat Untersuchungen über die *Bekämpfung der Kartoffelkrankheit* ausgeführt, wobei Er zu folgenden Ergebnissen gelangte: 1. Die *Kupfer-Kalk*mischung ist als ein wirksames Mittel gegen die von der Peronospora infestans verursachte Krankheit der Kartoffeln anzusehen. 2. Die Erträge an kranken Knollen sehr stark vermindernd, wirkt die Kupfer-Kalklösung weder nachtheilig auf die Gesammternte, noch auf den Stärkemehlgehalt ein. 3. Der geeignetste Zeitpunkt für die Behandlung damit ist gekommen, wenn sich die ersten Anzeichen der Krankheit bemerkbar machen. Gegeben werden vortheilhaft pro Hektar 50 kg Kupfervitriol und 25 kg Kalk in 15 hl Wasser gelöst. 4. Es ist wahrscheinlich, daſs eine Lösung, welche an Stelle des Kupfervitriols die gleiche Menge an schwefelsaurem Eisen enthält, ein ebenso wirksames und wesentlich billigeres Mittel gegen die Kartoffelfäule bildet.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

W. Thörner [2]) hat durch Versuche zu bestimmen gesucht, bei welchem Säuregehalt die *Kuhmilch* beim Aufkochen *gerinnt*; Er fand, daſs das Gerinnen bei 23 Säuregraden eintritt. Die Säuregrade geben die Cubikcentimeter von $^1/_{10}$-Normal-Kalilösung an, welche zur Neutralisation der Säure in 10 ccm Milch benöthigt werden. Für die Praxis wäre der kritische Säuregrad auf 20 abzurunden.

An unten angegebener Stelle [3]) wurde die Zusammensetzung und Beschaffenheit *schleimiger Milch* bei Eutererkrankungen der

---

[1]) Biederm. Centr. 1891, 266. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1108. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 270.

Kühe mitgetheilt. Der Geschmack solcher Milch ist normal, die Farbe bläulichweifs und das Secret mit vielen kleinen, feinen, weifsen Gerinnseln vermischt; die Rahmschicht ist dünn. Die Zusammensetzung der Milch aus zwei gesunden und aus zwei kranken Strichen war folgende:

	Trockensubstanz	Fett	Eiweifs	Zucker	Asche
Gesunde Striche . . .	10,51	1,49	3,36	4,85	0,81 Proc.
Kranke Striche	11,65	3,25	3,82	1,73	0,85 „

Die Asche der kranken Milch enthielt: 24,56 Proc. P_2O_5, 24,52 Proc. Cl, 10,56 Proc. K_2O, 24,92 Proc. Na_2O, 16,77 Proc. CaO, 1,56 Proc. H_2SO_4 und Spuren von Kohlensäure.

A. Jürgens[1]) untersuchte *condensirte Milch* der Firma Wold. Mayer's Wwe. und Sohn in Reval. Dieselbe enthielt 33,25 Proc. Trockenrückstand, 10,01 Proc. Fett, 1,19 Proc. Milchzucker, 10,32 Proc. Albuminate, 1,79 Proc. Asche und 66,79 Proc. Wasser.

Die *eingedickte Milch* der Fabrik Hollandia in Vlaardingen besafs nach unten angegebener Quelle[2]) folgende Zusammensetzung: 29,39 Proc. Wasser, 7,11 Proc. Fett, 8,58 Proc. Caseïn, 12,33 Proc. Milchzucker, 39,65 Proc. Rohrzucker und 2,94 Proc. Asche.

B. C. Niederstadt[3]) veröffentlichte folgende Analysen von *Ersatzpräparaten für Kuhmilch*:

	D^{15}	Fett Proc.	Eiweifs u. Caseïn Proc.	Rohrzucker Proc.	Milchzucker Proc.	Asche Proc.	Wasser Proc.
Anglo-Swiss condens. Milk-Comp., Cham.	1,306	11,79	10,40	39,02	11,12	1,92	25,75
Nestle's condens. Milk-Comp., Vevey	1,298	12,35	9,12	41,12	9,50	2,08	25.83
Italian condens. Milk-Comp. . . .	1,299	10,18	9,12	40,12	10,92	2,59	27,07
Schmidt's cond. Milch. Holstein	1,267	13,89	11,50	26,62	10,50	2,79	34,70

Die *peptonisirte Kindermilch von Löflund* enthält nach Soxhlet: 5,65 Proc. Caseïn, 4,18 Proc. Albumin und Pepton, 12,12 Proc.

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1891, 199. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 269. — [3]) Daselbst, S. 481.

Fett, 55,10 Proc. Milchzucker, Maltose und Dextrin, 2,24 Proc. Asche und 20,58 Proc. Wasser. Die in der That keimfreie, eingedickte *Algäuer Rahmmilch* enthält: 10,85 Proc. Fett, 13,78 Proc. Milchzucker, 10,27 Proc. Eiweifsstoffe, 2,23 Proc. Asche mit 0,65 Proc. Phosphorsäure. — Die Kufeke'schen *Suppenmehle* untersuchte Pieper, welcher nachstehende Resultate damit erhielt:

	Suppen-kindermehl I			Nährmehl für Säuglinge		
Wasser	11,55 Proc.			10,13 Proc.		
Eiweifsstoffe	14,04 „			12,33 „		
Fruchtzucker	15,62 „			13,74 „		
Fett	3,31 „			2,92 „		
Stickstofffreie Nährstoffe (Dextrin)	52,90 „			46,63 „		
Salze	2,58 „	mit	0,79 P_2O_5 1,21 K_2O	2,25 „	mit	0,69 P_2O_5 1,06 K_2O
Rohrzucker	—			12,0 „		

Neave's Kindermehl (aus Hühnereiweifs, Dextrin und Zucker hergestellt) wird mit Wasser, Zucker und frischer Kuhmilch zu einer Suppe angerührt. 100 Thle. von dieser Suppe enthielten: 1,26 Proc. Fett, 2,51 Proc. Eiweifs, 10,42 Proc. Kohlenhydrate, 0,40 Proc. Asche, 0,08 Proc. Kalk, 0,13 Proc. Phosphorsäure. — Lahmann's *vegetabilische Milch* (aus Mandeln und Nüssen) enthält nach Stutzer: 34,72 Proc. Fett, 12,00 Proc. Proteïne, 31,02 Proc. Zucker und Pflanzendextrin, 1,64 Proc. Asche, sowie 20,62 Proc. Wasser. Lahmann's *Nährsalzextract* enthielt 9,87 Proc. Wasser, 56,54 Proc. organische Substanz und 13,59 Proc. Salze. Letztere hatten folgende Zusammensetzung: 16,53 Proc. K_2O, 21,45 Proc. Na_2O, 18,90 Proc. CaO, 4,89 Proc. MgO, 0,40 Proc. Fe_2O_3, 4,46 Proc. P_2O_5, 8,85 Proc. SO_3, 1,26 Proc. SiO_2 und 6,57 Proc. Chlor.

Kühn[1]) gab folgende Vorschrift zur Herstellung eines *Milchchampagners*: 5 Liter frische, gute Milch werden mit 100 g Rohrzucker auf 30° erwärmt, ein nufsgrofses Stück Hefe in die Lösung gebracht, sowie nach gehörigem Vermischen damit in starkwandige Flaschen zu drei Viertel gefüllt und fest verschlossen aufbewahrt;

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 269.

letztere kommen in den Keller bei 10 bis 12°, werden täglich umgeschüttelt und aufrecht gestellt. Am zweiten oder dritten Tage ist der *Kumys* [1]) fertig. Man kann Milchchampagner auch durch Imprägniren von Magermilch mit flüssiger Kohlensäure herstellen.

P. Vieth [2]) theilte die Resultate der Analysen von 198 *Butterproben* des Londoner Marktes [3]) mit.

H. Leffmann und W. Beam [4]) haben zur *Verseifung der Butter* nach der Reichert'schen Untersuchungsmethode [5]) die Verwendung einer Lösung von 25 ccm einer klaren 50procentigen Aetznatronlösung in 125 ccm reinem Glycerin vorgeschlagen.

N. T. Lupton [6]) hat den *Einfluſs der Fütterung von Baumwollsamen und Baumwollsamenmehl auf die Zusammensetzung der Butter* studirt und gefunden, daſs durch diese Fütterung deren Schmelzpunkt um 8 bis 9° steigt, ihre flüchtigen Säuren dagegen stark abnehmen, während das specifische Gewicht ungefähr gleich bleibt. Auch die Farbe der Butter erlitt durch diese Fütterung keine Aenderung.

A. J. Swaving [7]) bestimmte die *Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren in* zahlreichen Proben *niederländischer Buttersorten* und zog aus den gefundenen Gröſsen folgende Schlüsse: 1. Die Bildung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter ist sowohl abhängig von der Lactation, als von der Fütterung. 2. Beim Eintritt der Lactation steigt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren; im Verlaufe derselben fällt er. Im Anfang des Weideganges steigt die Anzahl der flüchtigen Fettsäuren, resp. wird sie auf einem ziemlich hohen Stande erhalten; bei fortgeschrittener Jahreszeit nimmt jene Anzahl wieder ab. Futterrübenblätter scheinen die Sättigungszahl herabzudrücken; Heu und Leinkuchen geben ziemlich gleiche Zahlen wie Wiesenheu im Spätherbst. 3. Wegen der groſsen Abwechselung der Zeit, worin die Lactation eintritt, wegen des Einflusses, welchen verschiedenartiges Futter auf die Mengen der flüchtigen Fettsäuren ausübt, lassen sich weder für

[1]) JB. f. 1885, 1988, 2135; f. 1889, 2744. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 215. — [3]) Vgl. JB. f. 1890, 2769 f. — [4]) Separatabdruck (715 Walnut Street, Philadelphia, Juni 1891). — [5]) JB. f. 1887, 2477. — [6]) Chem. News 64, 79. — [7]) Landw. Vers.-Stat. 39, 127.

die einzelnen Provinzen, noch für die einzelnen Monate mafsgebende Grenzzahlen feststellen. 4. Als untere Grenze für die Beurtheilung der Butter im Allgemeinen auf Grund des Reichert-Meifsl-Wollny'schen Verfahrens[1]) dürfte die Sättigungszahl 19 ccm $^1/_{10}$-normales Alkali für 5 g ausgeschmolzenes Butterfett als statthaft bezeichnet werden können.

E. Koefoed[2]) hat Untersuchungen über die *Säuren der Butter* ausgeführt und ist zu nachstehenden Resultaten gelangt: Die Säuren der Butter, welche nicht der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ angehören, enthalten *Oelsäure*, eine Säure $C_{15}H_{28}O_4$ und möglicher Weise eine *Oxyölsäure* $C_{29}H_{54}O_5$. Die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ sind die normalen Bestandtheile der Butter, und zwar sind es solche mit 4 bis inclusive 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die relativen Mengen dieser Säuren wechseln sehr bedeutend. Eine jütländische Butter enthielt in 100 Thln. Fettsäuren 66 Thle. Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und 34 Thle. anderer flüssiger Säuren (mit einem Drittel an Oelsäure). Die relativen Mengen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ waren folgende: Stearinsäure 2 Thle., Palmitinsäure 28 Thle., Myristinsäure 22 Thle., Laurinsäure 8 Thle., Caprinsäure 2 Thle., Caprylsäure 0,5 Thle., Capronsäure 2 Thle., Buttersäure 1,5 Thle.

C. Besana[3]) hat Untersuchungen über die *Rancidität und die Conservirung der Butter* ausgeführt. Er beschrieb zunächst die von Ihm angewendete Methode zur Bestimmung der freien Fettsäuren der Butter durch Titration mit Alkali in alkoholischer Lösung (mit Phenolphtaleïn). Dann gab Er eine Methode zur Correction ranziger Butter an, die aus folgenden Operationen besteht: Schmelzen der Butter auf dem Wasserbad, Trennung des geschmolzenen Fettes von der Buttermilch, Waschen der Butter, Erwärmen derselben auf 100°, Vermengen des Butterfettes mit Milch. Zur Conservirung der Butter mufs dieselbe auf dem Wasserbade geschmolzen, von der Buttermilch vollständig befreit und eventuell filtrirt werden.

Eine Publication von V. Storch[4]) über *das Säuern des*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1887, 2477. — [2]) Bull. de l'Académie Royale Danoise 1891. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 456. — [4]) Biederm. Centr. 1891, 48.

Rahms enthielt im Wesentlichen eine bacteriologische Untersuchung von *Milch* und Milchproducten. Zunächst hob Er hervor, dafs selbst ein 10 Minuten andauerndes Erhitzen der Milch auf 120° eine vollkommene Sterilisirung nicht hervorbringt. Dann fand Er 14 verschiedene *Säurebacterien* in der Milch, welche Er rein züchtete und deren Wirkungsweise Er beschrieb.

B. Böggild[1]) fand in dem (dänischen) *Gislevkäse* 49,22 Proc. Wasser, 2,96 Proc. Fett und 41,53 Proc. Käsestoff (= Stickstoff × 6,25).

G. Sartori[2]) schrieb über die *Chemie des Schafkäses.* Er fand in *Schafmilch* im Mittel:

	Spec. Gew.	Wasser	Fett	Eiweifs	Asche	Milchzucker
1887 . . .	1,0377	78,70	8,94	6,34	1,00	5,02
1890 . . .	1,039	77,56	10,23	6,26	0,98	—

Besana gelang es (1887), aus der *Ricotta*, einem Erzeugnifs der Schafmilch, Butter herzustellen, welche sich weder durch ihr Aussehen, noch durch die Structur von der Kuhbutter unterschied und auch keinen widerwärtigen Geschmack besafs. Sodann ein dem Parmesankäse ähnliches Product konnte Besana aus Schafmilch gewinnen. Die Ricotta aus Schafmilch unterscheidet sich von jener aus Kuhmilch besonders durch das Verhältnifs ihrer wesentlichsten Bestandtheile. Bei der aus Schafmilch bereiteten Ricotta herrscht das Fett, bei der aus Kuhmilch dagegen das Eiweifs vor. Die Schafmilch enthält viermal so viel Albumin als die Kuhmilch. Bei der Verkäsung geht viel Fett durch das Gerinnen der Käsemasse verloren, dagegen findet sich eine erhebliche Menge des Albumins in derselben vor.

J. Martenson[3]) untersuchte das *„Peptone Cornélis"*; Er fand in demselben 3,0 Proc. Wasser, 6,2 Proc. Asche, 0,19 Proc. Fett und 90,61 Proc. organische, stickstoffhaltige Substanz (Pepton).

A. Serafini[4]) veröffentlichte chemisch-bacteriologische *Analysen von Wurstwaaren.* In allen Proben fanden sich Mikro-

[1]) Biederm. Centr. 1891, 287. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 270, 934; Biederm. Centr. 1891. 194. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 1891, 245. — [4]) Chem. Centr. 1891 b, 827.

organismen (in Sporenform und im vegetativen, aber „latenten" Zustande) von verschiedener Anzahl vor. Im Wurstfleisch wurde auch ein Bacillus gefunden, der in Gedärmen angetroffen wird, woraus auf eine ungenügende Desinfection der letzteren geschlossen werden konnte. Salicylsäure fand sich in keiner der untersuchten Wurstwaaren vor. Die chemische Untersuchung ergab in Procenten:

Wurstsorte	Wasser	Fett	Asche	NaCl	B_2O_3	KNO_3	Stärk
Frankfurter	13,24	70,61	1,94	2,04	—	0,42	—
Italienische Salami	41,63	33,36	1,56	4,81	—	—	—
Schweizer Landjäger	30,51	33,52	1,43	5,61	—	—	—
„ „	26,16	34,76	1,84	6,69	—	—	—
„ „	21,66	36,74	1,60	7,16	—	—	—
Mailänder Salami	22,98	39,28	1,05	7,41	—	—	—
„ „	23,12	38,60	1,41	7,74	—	—	—
„ „	24,00	33,04	1,76	8,15	—	—	—
Regensburger Wurst	54,40	29,92	1,88	2,22	—	0,048	—
„ „	61,44	20,93	1,53	3,24	—	0,054	—
„ „	59,00	24,45	1,69	2,86	—	0,062	—
Gothaer Cervelat	16,77	52,97	1,25	5,00	—	0,412	—
„ „	14,74	38,34	1,99	5,90	—	0,350	—
„ Salami	17,82	49,73	1,69	5,74	—	0,558	—
„ „	16,93	49,50	1,46	5,26	—	0,426	4,775
Ungarische Salami	21,59	36,72	1,33	5,44	—	—	—
„ „	20,89	44,71	1,09	4,61	1,10	—	—
„ „	21,26	39,11	1,35	4,58	—	—	—
Münchener Bratwurst	66,95	18,11	0,69	3,31	—	—	—
„ Leberwurst	27,70	42,78	1,01	2,96	—	—	—
Gewöhnliche Münchener Wurst	50,62	21,56	0,98	3,44	—	0,27	4,75

H. W. Wiley [1]) hat *Kiefernhonigthau* und *Kiefernhonig* untersucht. Der Honigthau war rechtsdrehend, während der Honig die Polarisationsebene des Lichtes nach links drehte.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

M. A. Girard [2]) hat mit vollkommenem Erfolge eine Mischung von 3 procentiger *Kupfersulfat*lösung mit Kalk (3 Proc. der

[1]) Am. Chem. J. 13, 24. — [2]) Compt. rend. 112, 1523.



Lösung) *zur Bekämpfung der Peronospora Schachtii auf Zuckerrüben* angewendet, ohne dafs die Rüben oder deren Zuckergehalt hierdurch Schaden gelitten hätten.

L. Chevron und S. Droixhe[1]) haben die Eigenschaften und das Verhalten der *polarisirenden Substanz aus* dem mit Alkohol erschöpften *Rübenmark* studirt und gefunden, dafs dieselbe ein Pectinkörper sei. Sie haben ferner die Polarisationen von *Pectinen* verschiedenen Ursprungs, von *Pectinsäuren* und *Parapectinsäuren* untersucht, und für alle nahezu die gleichen Zahlen erhalten, woraus Sie auf die Identität aller Pectinproducte schliefsen.

G. Schack-Sommer[2]) berichtete unter dem Titel „*Weitere Versuche über die Einführung einheimischen Zuckers*" über neuere ausgedehnte Versuche der Anpflanzung von Zuckerrüben in England und Irland.

E. Pechnik[3]) schlug vor, die *Zuckerlösungen mittelst Wasserstoffsuperoxyd zu reinigen.* Danach werden die kalkhaltigen Syrupe und Melassen mit $^1/_{20}$ bis 5 Proc. Wasserstoffsuperoxydlösung und darauf mit Phosphorsäure und Magnesia versetzt, wonach sie von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt werden. Die so gereinigten Zuckerlösungen werden zum Decken von Rohzucker, und die hierbei ablaufenden Syrupe statt Wasserstoffsuperoxydlösung zum Einbringen in andere zuckerhaltige Flüssigkeiten verwendet. Um ferner Zuckerverluste bei diesem Verfahren in Folge von Zersetzungen zu vermeiden, versetzt man die Lösungen mit Salicylsäure.

A. und L. Lefranc, A. Vivien und J. Görz[4]) haben ein Verfahren zur *Reinigung von Zuckerlösungen und Melassen* durch Fluorsiliciumverbindungen angegeben. Danach setzt man auf 1 hl Rübensaft wenigstens 3,6 Liter *Fluorsiliciumblei*lösung von 33° Bé. zu, filtrirt nach einer Stunde, neutralisirt das saure Filtrat mit Kalkmilch, filtrirt von Neuem, fügt eine geringe Menge

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 763. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 318. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 1003 (D. R.-P. 56466). — [4]) Daselbst (Ausz.), S. 344 (D. R.-P. 54374).

Phosphorsäure oder Schwefelsäure hinzu, macht wieder mit Kalk alkalisch, erhitzt schwach und filtrirt endlich über mechanisch wirkende, oder Knochenkohlenfilter. An Stelle von Fluorsiliciumblei kann auch *Fluorsiliciumeisen* verwendet werden.

F. Herles[1]) schrieb über den *Reinheitsquotienten der Zuckermassen*. Wird danach der Zucker und sodann der Gehalt der Asche an kohlensauren Salzen bestimmt, so giebt das Verhältnifs beider ein Mafs für die Beurtheilung des Reinheitsgrades des betreffenden Productes ab. Dieses Verhältnifs ist eine constante Gröfse, unabhängig von der Concentrationsverschiedenheit der untersuchten Substanz. Die Menge der kohlensauren Salze kann durch die äquivalente Menge Kaliumcarbonat, oder auch nur durch die Menge zur Neutralisation verbrauchter Säure ausgedrückt werden. Hierzu genügt es, die Zuckermasse zu verkohlen und alkalimetrisch mit Methylorange als Indicator zu titriren. Berechnet man hieraus den Procentgehalt an kohlensaurem Kali in der untersuchten Substanz und die auf 100 Thle. Polarisation entfallende Menge, so erhält man den „Potaschequotienten“.

E. Donath[2]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *Wirkung der „mechanischen“ Filtration bei der Rohzuckererzeugung*. Danach bewirken die baumwollenen Filtersäcke bei der Dünnsaftfiltration nur eine mechanische Reinigung. Bei der Filtration von Dicksaft werden jedoch durch die Filtersäcke die von der Corrosion der Apparatenwände aufgenommenen schweren Metalloxyde fixirt, sowie auch höhere Manganoxyde und Kalk davon zurückgehalten. Diese Metalloxyde verhalten sich dann wie Beizen und binden organische Substanzen nebst Kieselsäure.

A. Herzfeld[3]) besprach die Mittel zur Bekämpfung der *Kalksalze in den Säften der Rübenzuckerfabrikation*. Zur Verminderung jener Salze ist es am besten, den Kalkzusatz bei der Scheidung und Saturation so zu wählen, dafs sich nur wenig lösliche basische Salze bilden. Sollte dieses Mittel nicht genügen, so kann man Soda in Mengen von nicht mehr als $^1/_2$ bis

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 897. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 235. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 238.



1 Mol., entsprechend der vorhandenen Kalkasche, vor der zweiten Saturation zusetzen und sorgfältig unter Anwärmen saturiren, so dafs der Saft vor der Filtration bis zum Kochen erwärmt wird. Dabei ist zu beachten, dafs selbst ein Ueberschufs von Soda die Kalksalze nicht vollständig fällt. Auch die Magnesia ist ein gutes Mittel zur Entfernung der Kalksalze; die Anwendung derselben erfordert jedoch grofse Vorsicht, damit die durch überschüssige Kohlensäure in Lösung gebrachte Magnesia auch wieder abgeschieden wird. Diese Substanz darf erst nach vollendeter zweiter Saturation hinzugesetzt werden.

D. de Siqueira [1]) berichtete über die *Umsetzung der Kalksalze mit Soda* im Anschlusse an die Arbeit von A. Herzfeld [2]). Die Versuche über den Procefs zwischen Soda und *Gyps* bei 14° ergaben, dafs diese Umsetzung mit Zunahme der Reactionsdauer und steigender Sodamenge vollständiger wird. Noch vollständiger wird dieselbe in der Siedehitze, aber selbst bei 80° ist sie erheblich verlangsamt. Die Gegenwart von Zucker, aconitsaurem, salpetersaurem oder citronensaurem Natron verzögert die Reaction erheblich. Wurde bei 80° nur die Hälfte der dem Gyps äquivalenten Menge Soda zugesetzt, so war die Umsetzung gleich der theoretischen. Schwerer als zwischen Soda und Gyps, findet sowohl in der Kälte als in der Wärme die Reaction zwischen Soda und *asparaginsaurem Kalk* statt, und noch ungünstiger verläuft dieselbe, wenn aufserdem ein anderes Salz oder Zucker in der Lösung vorhanden ist. Der *glyconsaure Kalk* ferner setzt sich etwas leichter als der asparaginsaure, aber schwerer als der schwefelsaure Kalk, mit Soda um. Im Gegensatze zu anderen Salzen befördert Natriumsulfat diese Reactionen.

J. M. du Beaufret [3]) hat die *Reinigung der Rübensäfte* unter Vermeidung der Kalksalze durch das patentirte *Natron-Barytverfahren* beschrieben. Nach diesem Verfahren bestreut man die frischen Schnitzel mit gepulverter Solway-Soda (1 kg Soda auf 1000 kg Rüben), zieht aus 1170 kg Schnitzel 12 hl Saft

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 239. — [2]) Siehe voranstehenden Auszug. — [3]) Chem. Centr. 1891 b, 317.

von wenigstens 1,045 specifischem Gewichte ab und erhitzt schnell auf 85°; dann fügt man 1170 kg Barythydrat in Form von Milch hinzu und erhält diese Temperatur einige Minuten lang. Es entsteht sofort ein deutlicher, sich gut absetzender Niederschlag. Hierauf fügt man 50 Liter Kalkmilch von 25° Bé. (10 kg Calciumoxyd) auf 10 hl Saft mit 10 kg Zucker hinzu. Der Kalkzusatz genügt für die ganze Campagne, die Barytmenge mufs, wenn die Rüben schlechter werden, noch vermehrt werden. Die weitere Arbeit ist die gewöhnliche.

Aus einer Reihe von Berichten über *neue Verfahren und Apparate in der Zuckerfabrikation* in Dingler's Journal [1]) konnte Nachstehendes entnommen werden. Pagnoul hat gewöhnliche und *geschofste Rüben* untersucht, mit dem Ergebnifs, dafs letztere zuweilen härter und holziger sind, dafs sie aber kaum weniger Saft als die normalen enthalten, endlich dafs sie von mindestens gleichem Zuckergehalt, aber viel höherer Reinheit sind. Die höhere Zuckermenge des Krautes der geschofsten Rübe rührt davon her, dafs diejenige, die in dem grünen Theil der geschofsten Rübe gebildet wird, in Folge der holzigen Beschaffenheit nicht in die Wurzel wandern konnte [2]). — Pellet trat der letzteren Ansicht Pagnoul's entgegen, indem Er bemerkte, dafs die Wurzeln der geschofsten Rüben gleichfalls reich an Zucker seien. — Der grofse Landolt-Lippich'sche *Polarisationsapparat*, welchen die Versuchsstation des österreichisch-ungarischen Centralvereins besitzt, und ein neuer verbesserter Stammer'scher *Halbschattenapparat* mit beschränkter Scala zur Untersuchung von hochprocentigen Zuckerlösungen wurden beschrieben. — Zur Prüfung und *Berichtigung der Saccharometerscala* benutzte K. Ulsch ein eigenes Verfahren, auf welches hier indefs nur verwiesen werden kann. — A. Stift hat einen *Luftgasapparat* „Eureka" für Zuckerfabriken angegeben. — A. Weber liefs sich einen *Glühofen* für die *Herstellung von Knochenkohle* patentiren. — Castelaz und Bruère haben den Zusatz von *Zuckerkalk zum Wein* an Stelle des

---

[1]) Dingl. pol. J. 280, 44, 190, 211, 280; 281, 18, 42; 282, 17, 45, 68, 93. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 1733; f. 1884, 1788.

Gypsens empfohlen. — A. und L. Lefranc und A. Vivien haben eine neue *Reinigungsmethode (Fluorscheidung) für Zuckersäfte* angegeben. Dieselbe beruht im Wesentlichen darin, dafs man mit einem Schlage durch doppelte Zersetzung fast vollständig sowohl die Basen wie die Säuren ausscheiden kann, indem man die ersteren an die Kieselflufssäure bindet und die anderen entweder als unlösliche Verbindungen, oder durch Reduction, oder endlich durch Oxydation ausfällt. Zur Erreichung dieses doppelten Zieles eignen sich vom technischen Standpunkte das *Kieselfluorblei* und das *Kieselfluoreisen.* Die Menge des Scheidemittels richtet sich nach dem Aschengehalte des zur ersten Saturation gelangenden Diffusionssaftes von möglichst hoher Dichte. Die letzten Spuren des Scheidemittels werden durch Zusatz von Phosphorsäure oder von saurem Calciumphosphat entfernt. Das in den Niederschlägen enthaltene Metall (Blei oder Eisen) und ebenso das Fluor können wiedergewonnen werden, indem man diese Rückstände in einem Ofen glüht. Die Darstellung der Scheidemittel geschieht durch Auflösen von Bleiglätte, beziehungsweise von Eisen oder Eisenoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure. Auch die Reinigung der Raffinerie*syrupe* kann auf ähnliche Weise geschehen. — Die *Samenzucht der Zuckerrohrpflanzen* auf Martinique wurde beschrieben. — A. Åulard berichtete über die Ergebnisse der *Krystallisation in Bewegung,* welche durchgehends günstige waren. — A. Stift hat die Methoden der *Aschenbestimmung in Rohrzucker* und zuckerhaltigen Substanzen unter Anwendung von Oxalsäure (nach J. v. Grobert) oder Benzoësäure (nach E. Boyer) geprüft und gefunden, dafs man nach beiden Methoden befriedigende Resultate erhält; bei der Oxalsäuremethode müsse man nur stets einen grofsen Ueberschufs von Säure hinzusetzen, da sonst leicht eine unvollständige Verbrennung zu Stande kommt. — C. Pölleke berichtete über Sein *Verfahren* [1]) *zur Gewinnung des Ammoniaks aus Rübensäften.* Die Abscheidung des letzteren aus den Brüden geschieht danach am besten mit gasförmiger schwefliger Säure; es bildet sich sofort

[1]) Nicht in den JB. übergegangen.

nichtflüchtiges Ammoniumsulfit, welches sich niederschlägt. — Drost und Schulz haben folgende Verbesserungen Ihres Verfahrens[1]) zur *Erzeugung von Krystallzucker* in Rübenzuckerfabriken angegeben: Für das Deckverfahren von Füllmasse oder Rohzucker (eventuell unter Erwärmung der zu deckenden Zuckermasse) 1. die Anwendung von gereinigtem Rübenrohdicksaft oder Rübenrohdünnsaft, welche Säfte entweder in der Centrifuge während des Deckens durch den zu deckenden Zucker oder durch Einwerfen von Füllmasse oder Rohzucker die nöthige Concentration (spec. Gew. 1,325) erhalten; 2. die Anwendung einer Deckflüssigkeit, welche durch Zusatz von gereinigtem Rübenrohsaft, beziehungsweise Wasser zu bereits auskrystallisirter, oder in Bildung begriffener Füllmasse hergestellt wird. — E. Schmidt hat ein Verfahren zum *Reinigen von Rohzucker* angegeben, welches im Wesentlichen in dem Mischen jenes Zuckers mit einem indifferenten, leichten und porösen Material (Kork, Welschkornkolben, Sägespänen, Holzkohle, Knochenkohle) und darauf folgendem Decken mit Syrupen in geeigneten Apparaten besteht. — P. Beuster hat sich ein Verfahren zur *Reinigung von Rohzuckersäften* patentiren lassen; dasselbe besteht in einer combinirten Anwendung von kohlensaurem Natron, Barythydrat und Kalkhydrat, derart, dafs die organischen Nichtzuckerstoffe, die zuerst an Natron und dann an Baryt gebunden, durch gegenseitige Reaction dieser alkalischen Stoffe in eine solche unlösliche Form gebracht werden, dafs Kalk, selbst bei Siedetemperatur, nicht mehr auf sie einwirken kann. — A. Komorowski hat ein Verfahren zur *Regelung der Alkalität von Zuckersäften* und zur Vermehrung an Ausbeute am ersten Product angegeben. Dasselbe besteht darin, dafs man die Zuckersäfte mit einer Alkalität von nur 0,015 bis 0,02 Proc. Calciumoxyd in den Vacuumverkochapparat einführt, und, in Verbindung hiermit, nach dem Fertigkochen der Füllmasse auf Korn, Kalkmilch, Sodalösung oder eine andere Alkalilösung hinzusetzt, um den den Zuckerkrystallen anhaftenden Syrup dünnflüssiger zu machen und

---

[1]) JB. f. 1890, 2780, 2782 f.

diesem den erforderlichen Alkalitätsgrad zu ertheilen. — Pellet empfahl eine *Durchflufsröhre für ununterbrochene Polarisation.* — L. Wulff hat eine Neuerung beim *Verkochen von Zuckersäften auf Korn* angegeben. Das Verfahren besteht darin, dafs a) der in den Centrifugen ohne Verdünnung abgeschleuderte Syrup sammt Krystallmehl von den vorhergehenden Suden des gleichen Productes, nach Beendigung des Einziehens von Dicksaft und des allmählich strammer werdenden Kornkochens, in das Vacuum eingezogen wird, und dafs b) bei zu grofser Ansammlung von Verdünnungssyrup ein Theil von demselben, nachdem sich das Krystallmehl abgesetzt hat, aus dem continuirlichen Betriebe zur Verkochung auf Nachproduct ausgeschaltet wird, während der Bodensatz nach dem im Absatz a) angegebenen Verfahren verwendet wird. — Balderin und Williams veröffentlichten Angaben über die *Diffusion des Zuckerrohres* in drei Zuckerfabriken Hawaiis, im Vergleich mit der Auspressung in zwei anderen. — Watts empfahl zur *Scheidung des Rohrzuckersaftes*, die sauren Säfte möglichst genau (unter Benutzung von Phenolphtaleïn) zu neutralisiren und dann zur Gewinnung der Eiweifsstoffe aufzukochen. Das Phenolphtaleïn mufs in der Flüssigkeit gerade eine blafs rosenrothe Färbung hervorbringen.

Alberti und Hempel[1]) besprachen auf Grund einiger von Peters in Ihrem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen die *Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Grade Brix in Melassen* unter besonderer Berücksichtigung der Vorschriften zu den Ausführungsbestimmungen des Gesetzes vom 9. Juli 1887. Sie gelangten zu dem Schlusse, dafs die beiden in den Vorschriften des Steuergesetzes empfohlenen Methoden zur Ermittelung der Grade Brix nicht unbedeutende Differenzen unter sich zeigen, so dafs ein Syrup nach dem Resultat der einen Untersuchung steuerpflichtig, nach demjenigen der anderen dagegen steuerfrei sein kann.

L. Wilkening[2]) besprach auf der Hauptversammlung der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie zu Goslar (am

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 573. — [2]) Daselbst, S. 597.

12. September) die *nichtökonomische Ausnutzung der Nichtzuckerstoffe der Rüben* in den Melasse-Entzuckerungs- und Melasse-Spiritusfabriken, wobei Er hauptsächlich auf den Verlust der werthvollen Stickstoffbestandtheile aufmerksam machte.

F. G. Wiechmann[1]) hat bei der Abscheidung von *Raffinose*[2]) aus einem Nachproduct des Melasseentzuckerungsverfahrens mit Strontian[3]) einen schön *rothen Absatz* in geringer Menge erhalten. Derselbe ist löslich in concentrirten Mineralsäuren, unlöslich dagegen in Wasser, Ammoniak und den organischen Lösungsmitteln.

E. Donath[4]) hat Studien über die Vorausberechnung der *Alkoholausbeute aus stärkehaltigen Rohstoffen* angestellt und ist zu dem Schlusse gekommen, dafs sich für die Vorausbestimmung der theoretisch möglichen Alkoholausbeute aus stärkehaltigen Rohstoffen folgende Formel ermitteln läfst:

$$\Sigma = \frac{Mm}{100} \cdot 0{,}53889 + \frac{Pp}{100} \cdot 0{,}4942$$

und für Liter-Procente:

$$\Sigma = \frac{Mm}{100} \cdot 67{,}98 + \frac{Pp}{100} \cdot 62{,}34.$$

In diesen Formeln bedeuten: Σ die Alkoholausbeute, M das Gewicht der bemaischten Materialien, m ihren Stärkegehalt in Procenten, P das Malzquantum und p dessen Extractgehalt.

Aus einer grofsen Reihe von Artikeln in Dingler's Journal[5]) über *Fortschritte in der Spiritusfabrikation* konnte Nachstehendes entnommen werden. F. Schütt hat Studien über die *Keimungswärme des Malzes* gemacht. Danach wird der gröfste Theil der während der Mälzungszeit frei werdenden Wärme theils vom Korne für die beim Wachsen geleistete Arbeit verbraucht, theils nach aufsen durch directe Ausstrahlung, durch Uebertragung an die umgebende, sich stets erwärmende Luft und durch Verdunstung des im Korne enthaltenen Wassers abgeführt. Nach

---

[1]) Chem. News 63, 5. — [2]) JB. f. 1876, 872. — [3]) JB. f. 1882, 1441; f. 1883, 1734 f.; f. 1884, 1792. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 597. — [5]) Dingl. pol. J. 279, 189, 235, 260, 279, 300; 280, 19, 47; 281, 93, 117, 141, 214, 260, 283, 300.

Besprechung dieser Arten von Wärmeabgabe kommt Er zu dem Schlusse, dafs die pneumatische Mälzerei die Beseitigung der gesammten Keimungswärme am besten besorge. — J. E. Brauer hat sich mit der von Märcker aufgeworfenen Frage, ob man unter *Führung des Mälzereiprocesses* bei Temperaturen von 10 bis 15° höhere Alkoholerträge erzielt, beschäftigt resp. gefunden, dafs, obwohl eine bessere Vergährung der Maischen nicht festgestellt werden konnte, doch hierbei ein merkliches Mehr an Alkohol gebildet wurde. — Nach Versuchen von C. Hesse ist zum *Einmaischen* so viel Wasser zu nehmen, dafs bei eingerücktem Rührwerk sofort nach Beginn des Maischens eine, wenn auch nur mäfsige Bewegung der Maische zu bemerken ist. — Nach Mittheilungen der Société générale de Maltose ist das *Flufssäureverfahren* [1]) bereits in mehreren Fabriken im Gebrauch, welches Berichte von V. Maffei und G. Harrich bestätigt haben. — Eingehende Untersuchungen über den Werth der *Fluorwasserstoffsäure und der Fluorverbindungen als Antiseptica in der Brennerei* hat auch Märcker ausgeführt. Auf Grund zahlreicher Versuche im Grofsbetriebe und im Kleinen kommt Er zu dem Schlusse, dafs der Kern in der Anwendung des Flufssäureverfahrens ein guter und Effront's Beobachtungen [2]) richtig sind. In einer ausgezeichnet geleiteten, mit den höchsten Erträgen arbeitenden Brennerei wird man freilich durch dasselbe schwerlich etwas erreichen können, aber für weniger gut geleitete, unter schwierigen Verhältnissen und mit mangelhaften Materialien arbeitende Brennereien, vor allem aber für den Grofsbetrieb von industriellen Spiritusfabriken, welche jahraus, jahrein besonders in heifsen Gegenden arbeiten, scheint das Effront'sche Verfahren mit seiner der Gährthätigkeit der Hefe unschädlichen, antiseptischen Wirkung im höchsten Grade beachtenswerth zu sein. — Heinzelmann hat *in der Melassebrennerei* zu Unseburg Versuche über die Anwendung von *Flufssäure* ausgeführt; Er kam zu dem Schlusse, dafs in der Anwendung dieser Säure für Melassebrennereien, so lange man die dreitägige Gährzeit hat,

[1]) Vgl. JB. f. 1889, 2798. — [2]) JB. f. 1890, 2300 ff.

kein Nutzen liegt. Er sowie Märcker haben gefunden, dafs die Flufssäure eine starke Hemmung der Gährung bewirkt. — Heinzelmann hat ferner Versuche über den Werth der *Flufssäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, neutraler und saurer Sulfite zur Vergährung von Dickmaischen* ausgeführt, welche Ihn zu dem Schlusse berechtigten, dafs man mit Kieselfluorwasserstoffsäure dasselbe wie mit Flufssäure erreichen kann, nur mufs man etwa die doppelte Quantität davon nehmen; noch gröfsere Erfolge können indessen erzielt werden, wenn man anstatt der Säuren Salze der schwefligen Säure, die eine noch stärkere antiseptische Kraft als jene Säuren besitzen, benutzt. — Märcker hat auch gefunden, dafs die *Flufssäure* hauptsächlich die *Diastase* conservirt und zur Nachwirkung befähigt. — E. Factor hat beobachtet, dafs das *Kieselfluorammonium* eine starke antiseptische Wirkung gegenüber Milzbrand-, Typhus- und Cholerabacillen ausübe. — Soxhlet hat ebenfalls Versuche mit *Flufssäure* ausgeführt, welche sehr günstige Resultate ergaben. — Heinzelmann konnte mit *Weifsbier-Reinzuchthefe* keine günstigeren Resultate der Vergährung von Maischen, als mit gewöhnlicher Brennereihefe erzielen. — A. J. Brown berichtete über Versuche zur *Vermehrung von Hefezellen.* — K. Morawski schrieb über *Hefeführung* und insbesondere über ein neues zweitägiges *Hefemaischverfahren* unter Anwendung von Buttersäureferment, sowie gleichzeitiger Aufbewahrung dieses und der Mutterhefe in besonderen, von der Luft abgesperrten Gefäfsen. — A. S. wies darauf hin, dafs bei Einführung von *Reinzuchthefe* auch der Säuerung des Hefegutes besondere Sorgfalt zuzuwenden sei. — J. E. Brauer betrachtete es, auf Grund ausgeführter Versuche, als erwiesen, dafs ein gröfseres als normales Säurequantum, erzielt bei normalen Säuerungstemperaturen, in den *Kunsthefen* nie den nachtheiligen Einflufs auf die Gährthätigkeit der Hefe und die Vergährung der Maischen ausübt, als wenn allzu geringe Mengen Säuren in den Hefen vorhanden sind. — Derselbe und auch Saare berichteten über die *Reinigung und Regenerirung der Hefe* durch Centrifugiren. — P. C. Rousseau, M. J. de la Baume und J. de Chanterac haben ein Verfahren zur

Reinigung alkoholischer Flüssigkeiten angegeben, welches darin besteht, daſs man zu den genannten Flüssigkeiten Kaliumtartrat (neutrales) oder Kaliumnatriumtartrat bringt, dann Natrium- oder Baryumhyposulfit hinzufügt, die Flüssigkeit vom Niederschlag trennt und rectificirt. — Das von J. Hradil angegebene Verfahren zur *Gewinnung von reinem Spiritus* bezweckt, die Entstehung der bei der alkoholischen Gährung auftretenden Nebenproducte zu beseitigen, indem der Maische Stearinsäure oder andere aus Fetten bereitete Säuren, mit oder ohne Zusatz von gerbstoffhaltigen Materialien, hinzugefügt werden. — Lehmann und Eggeling machten *Fütterungsversuche mit getrockneter Schlämpe, Biertrebern und Mais* bei Pferden, welche günstige Resultate ergaben. — C. Wein hat eine neue *Tabelle für die Bestimmung des Traubenzuckers* mit unverdünnter Fehling'scher Lösung ausgerechnet und Anleitungen zur Benutzung derselben gegeben. — Carpenè hat eine neue Methode zur *Alkoholbestimmung* angegeben, welche auf der Unlöslichkeit der Harzstoffe, oder der ätherischen Oele, in Wasser und auf deren Löslichkeit in Alkohol beruht. — H. Will hat die Methoden zur *Prüfung der Hefe auf Gährkraft* einer Untersuchung unterzogen, wobei Er zu folgendem Schlusse gelangte: Die volumetrische Methode von Hayduck [1]) hat jedenfalls den Vortheil, daſs sich mehrere Proben in verhältniſsmäſsig kurzer Zeit ausführen lassen; dagegen hat Meiſsl's Methode [2]) den Vortheil gröſserer Genauigkeit und giebt da, wo die Hayduck'sche (oben) versagt, ein zutreffendes Resultat. Jedenfalls verdient also in solchen Fällen, wo es sich um exactere Feststellung der Gährkraft handelt, die Methode nach Meiſsl ganz entschieden den Vorzug. — Jungfleisch hat eine Methode der *Darstellung von Lävulose* angegeben. — Morris veröffentlichte Seine eingehenden Arbeiten über die *Umwandlungsproducte der Stärke* [3]). Er beschrieb ausführlich das von Ihm im Verein mit Brown entdeckte *Maltodextrin*, gemäſs der Ansicht, daſs es nur *ein* Dextrin gebe. Zum

---

[1]) JB. f. 1887, 2637. — [2]) JB. f. 1884, 1683 f. — [3]) JB. f. 1885, 1757, 1758.

Schlusse gab Er eine Theorie der Umwandlung von Stärke durch *Diastase* an, welche auf der Bildung von *Amyloïn*gruppen neben Dextrin basirt. — P. Paccaud hat die Untersuchungen Lintner's [1]) über die Einwirkung von *Diastase auf unverkleisterte Stärke* durch Prüfung von Mais-, Roggen- und Haferstärke ergänzt und hat gefunden, dafs von 100 Thln. Stärketrockensubstanz umgewandelt werden:

Von	bei 50°	55°	60°	65°	70°
Maisstärke	2,7	—	18,5	54,6	93,3
Roggenstärke . . .	25,2	—	93,7	94,5	—
Haferstärke	9,4	48,5	92,5	93,4	—

G. Krabbe hat Untersuchungen über das *Diastaseferment* ausgeführt, welche Ihn zu folgenden Resultaten gelangen liefsen: 1. Die Diastase ist aufser Stande, in der Form zu wandern, in welcher sie Stärke in Zucker verwandelt. Um eine Wanderung zu ermöglichen, mufs dieselbe zuvor irgend eine chemische Veränderung erfahren, um sodann am Orte ihrer Wirksamkeit restituirt zu werden. 2. Es läfst sich aber wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit behaupten, dafs die Diastase überhaupt nicht wandert, sondern direct am Orte ihrer Wirksamkeit entsteht. Diese Diastasebildung erfolgt im Endosperm der Getreidesamen erst in Folge irgend eines Reizes von Seiten des Keimlings. — G. Kabrehl hat eine Hypothese über die Wirksamkeit des *Fermentes* der *Milchsäuregährung* in der Milch aufgestellt, nach welcher die sich bildende Milchsäure an das *Caseïn* und andere in der Milch vorhandene Eiweifsstoffe gebunden wird, wodurch ihre hemmende Einwirkung auf den weiteren, von den Mikroorganismen abhängigen Gährungsvorgang beseitigt wird. — R. Kaiser referirte in der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie über die *Saccharin*frage [2]). — H. Paschkis lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *Wirksamkeit des Saccharins*, und E. Solnowski berichtete über die Zusammensetzung und Anwendbarkeit des *käuflichen Saccharins*. —

[1]) JB. f. 1890, 2794, 2779. — [2]) JB. f. 1885, 2098, 2099; f. 1887, 2585 f.

H. Kronberg besprach das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellte *Methylsaccharin*. Diese Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich und besitzt den Schmelzpunkt 246°. — Windisch hat 183, und H. Herzfeld 86 Proben zur *Denaturirung* gestellte *Branntweine* untersucht; das Gesammtresultat dieser Proben ergab, dafs bereits vor Erlafs des Bundesrathsbeschlusses über die Denaturirung der Branntweine fast 94 Proc. der Branntweine den Anforderungen genügt haben. — Das Finanzministerium hat *Verordnungen über die Verwendung von* denaturirtem, durch Destillation *renaturirtem Branntwein* erlassen. — Behrend hat Untersuchungen über den Fuselgehalt und die sonstige Beschaffenheit von *Branntweinen des Kleinbetriebes* ausgeführt. — A. de Meritens hat ein Verfahren zum *Reinigen und Altmachen von Alkohol*, sowie alkoholischen Flüssigkeiten mittelst des *elektrischen* Wechselstromes angegeben. — Nach der Revue Vinicole enthalten die *Maronen* 28 Proc. Stärke, 6 Proc. Traubenzucker und 14 Proc. krystallisirbaren vergährbaren Zucker. 100 kg sollen 20 Liter Alkohol liefern; die Schlämpe soll ein gutes Viehfutter bilden. — Behrend machte ausführliche Mittheilungen über die Herstellung von *Branntwein aus Wachholderbeeren*. — J. W. C. Salomon hat sich ein *Doppelgährverfahren* für *Bier*, *Wein*, Obstwein und andere gegohrene Flüssigkeiten patentiren lassen. — F. Bokorny besprach die Frage, warum Nitrat eine ungeeignete *Stickstoffnahrung für Sprofshefe* ist? — E. Steiger, E. Schulze und R. Auer-Schollenberger haben Sich ein Verfahren zur *Reindarstellung von unvergährbarem*, *krystallisirtem Zucker*, beziehungsweise *einem dem Gummi arabicum ähnlichen Klebstoff aus Kleie* und anderen Getreideabfällen patentiren lassen. — O. Sullivan berichtete über den Einflufs der *Keimung auf die Bestandtheile der Gerste*; Hilger und van der Becke ferner schrieben über die Veränderung der stickstoffhaltigen Substanzen in den Samen der Gerste während des *Keimungsprocesses*. — R. Altmann hat aus verschiedenen Nucleïnen die *Nucleïnsäuren* (mit 9,5 Proc. Phosphor) abgeschieden. Die Nucleïne sind Verbindungen dieser Nucleïnsäuren mit wechselnden Mengen von

Eiweifsstoffen[1]. — J. Simon sowie auch Hammond schrieben über die *Wirkung geistiger Getränke auf den menschlichen Organismus.* — G. Schulze hat *Anbauversuche mit* verschiedenen *Kartoffelvarietäten* ausgeführt; Er empfahl den Anbau von widerstandsfähigen Sorten, um Mifsernten zu vermeiden. — C. S. Plump, sowie M. L. Cajaux haben *Culturversuche mit Kartoffeln* gemacht. — A. Girard schrieb über die *Behandlung der Kartoffelkrankheit* mit Kupfersalzen. — H. Frede hat gefunden, dafs *Malz*, dessen Graskeim eine Länge von 12 bis 18 mm besitzt, wirksamer ist, als solches mit einem Graskeim von nur drei Viertel der Länge des Kornes. — Wittelshöfer schrieb Aufsätze über die *Verarbeitung von Mais*, sowie über *Melasse und Roggen als Zumaischmaterial.* — Heinzelmann hat weitere Versuche[2]) über den *Werth der Flufssäure* und *des neutralen, schwefligsauren Natrons zur Vergährung von Dickmaischen* ausgeführt, wonach Er fand, dafs bei Dickmaischen und grofser Hefegabe die Anwendung der Antiseptica keine Vortheile gewährt. — J. C. Brauer beobachtete bei Verwendung von *Natriumsulfit bei Dickmaischen* eine Erhöhung der *Alkohol*ausbeute. — In einer Notiz in der Zeitschrift für Spiritusindustrie wurde der Vortheil der *Anwendung von schwefliger Säure* hervorgehoben. — M. Letzring theilte vergleichende Versuche über die bewegliche *Gährbottichkühlung* (Patent Hesse) gegenüber der einfachen Gährbottichkühlung mit, welche zu Gunsten der ersteren Kühlung ausfielen. — In der Zeitschrift für Spiritusindustrie wurde vor der Verfütterung der *Schlämpe aus verdorbenem Mais* gewarnt. — Mares beleuchtete vom physiologischen Standpunkte aus die günstige Wirkung der *Schlämpefütterung.* — J. Baumann machte Mittheilungen über die *Zuckerbestimmung* mit der Fehling'schen Lösung, aus denen hervorgeht, dafs diese Bestimmung eine sehr subtile ist und nur bei genauester Einhaltung aller Vorsichtsmafsregeln übereinstimmende Resultate liefert. — C. J. Lintner hat gefunden, dafs bei der Einwirkung von *Kaliumpermanganat auf Stärke* neben Kohlensäure und Oxalsäure gummiartige Körper

---

[1]) Vgl. JB. f. 1888, 2848. — [2]) Vgl. S. 2737.

entstehen, welche *Dextrinsäuren* genannt werden. — A. Marcacci hat beim Trocknen von geschnittenen *Kartoffeln* und ebenso von Kartoffelmehl in feuchter Luft bei 45° eine *Bildung von Rohrzucker* beobachtet. Umgekehrt fand Er beim Trocknen unreifer, viel Trauben- und Rohrzucker enthaltender Weizenkörner, dafs der Zucker nach dem Trocknen verschwand und durch *Stärke* ersetzt war. — A. Weizsacker beschrieb die *Gewinnung von Stärkezucker* aus Rohmaterial nach einem Verfahren von Colas und Devoine. Dieses Verfahren zerfällt in zwei Haupttheile: 1. Herstellung und Reinigung eines Dextrinsaftes aus der von Schale und Keim mechanisch befreiten Rohfrucht; 2. Verzuckerung des gereinigten Dextrinsaftes. — H. Müller besprach den *Ursprung der Weinhefe* und hieran sich knüpfende praktische Folgerungen. — Rietch und Martinaud haben Versuche über die Wirkung verschiedener *Zuchthefen* auf den *Wein* ausgeführt. — H. Müller berichtete über die *Vergährung des Traubenmostes* durch zugesetzte Hefe. — E. Sell veröffentlichte eine eingehende Studie über *Cognac*, das Material zu seiner Herstellung, seine Bereitung und nachherige Behandlung unter Berücksichtigung der im Handel üblichen Gebräuche, sowie seiner Ersatzmittel und Nachahmungen. — E. Polenske theilte die Zusammensetzung einiger zur Verstärkung spirituöser Getränke, resp. zur Herstellung künstlichen Branntweins und Cognacs im Handel befindlichen *Essenzen* mit. — F. Strafsmann schrieb über die Bedeutung der *Verunreinigungen des Trinkbranntweins*. — E. C. Hansen veröffentlichte neue [1]) Untersuchungen über den *Kreislauf von Saccharomyces apiculatus*. — S. Lewith hat Versuche über die Ursache der *Widerstandsfähigkeit der Sporen gegen hohe Temperaturen* angestellt, welche ergaben, dafs die Coagulation der löslichen Eiweifsstoffe nicht allein eine Function der Temperatur und der Dauer ihrer Einwirkung, sondern auch des Wassergehaltes ist. Wahrscheinlich steht hiermit im Zusammenhange, dafs die *Bacteriensporen* viel leichter durch feuchte als durch trockene Hitze getödtet werden. — A. Pabst berichtete über das *Tiby*, ein dem Kefir [2]) ähnliches, in Frankreich von den

[1]) Vgl. JB. f. 1890, 2821, 2827. — [2]) JB. f. 1885, 1784, 2135; f. 1889, 2744.

niederen Volksschichten zur Erzeugung eines dem Cider ähnlichen Getränkes benutztes Ferment. Dasselbe ist auf Milchzucker ohne Wirkung, vergährt jedoch Dextrose und Rohrzucker. — R. Wegner beschrieb die *Darstellung von Dextran* aus *Hefe*. — E. Wotzcal veröffentlichte Untersuchungen über die Verbreitung und Vertheilung des *Solanins* in den Pflanzen. — G. Tietze empfahl zur *Dichtung von Kesselmannlöchern* eine Mischung von Cement und Sand. — C. v. Eckenbrecher erstattete Bericht über die *Anbauversuche* der deutschen *Kartoffel*culturstation im Jahre 1890 und F. Heine berichtete ebenfalls über vergleichende *Anbauversuche* mit verschiedenen *Kartoffel*sorten. — Auch H. Deprez theilte Anbauversuche und Untersuchungen mit, betreffend verschiedene *Kartoffelvarietäten*; desgleichen hat auch W. Paulsen über *neue Kartoffelsorten* und deren Erträge im Jahre 1890 berichtet. — Reinke brachte *Analysen von Mais*, besonders rumänischem. Dessen Wassergehalt schwankte bei 13 Proben zwischen 9,86 und 20,1 Proc., während der Stärkegehalt der Trockensubstanz nur zwischen 70 und 73 Proc. differirte. — F. Kleemann hat ein Verfahren zum *Weichen von Gerste* und dergleichen angegeben. — Delbrück berichtete über das *Maischlüftungsverfahren*. — Die Société générale de Maltose in Brüssel hat zu ihrem Patente, betreffend die *Anwendung der Fluorwasserstoffsäure* in der Gährungsindustrie [1]), drei Zusatzpatente genommen. Nach dem ersten Zusatzpatent soll bei der Verzuckerung und Vergährung von stärkemehlhaltigen Substanzen der Zusatz der Flufssäure anstatt bei der Bereitung der Diastase, direct zur Maische oder Würze während einer beliebigen Phase der Operation erfolgen und soll die Menge an Flufssäure ohne Anwendung von Diastase auf 1 Proc. für 100 kg Material unter sonst gleichen Umständen gesteigert werden. Die hierbei entstehenden Rückstände können ferner unter Zusatz von Flufssäure conservirt werden. Endlich kann die letztere ersetzt werden durch ihre Alkalisalze, durch Fluorborgas, Fluorborsäure, Kieselfluorwasserstoff, sowie die Salze dieser Säuren.

---

[1]) JB. f. 1889, 2798; vgl. Effront, JB. f. 1890, 2300 ff.

Das zweite Zusatzpatent betrifft die Verwendung der Fluorwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze (Alkali-, Ammoniak-), bei der *Herstellung von Prefshefe*, indem man die Würze bei einer Temperatur von 18 bis 22° mit 6 bis 10 g Flufssäure oder eines ihrer Salze (für 100 Liter Würze) versetzt. Dem letzten Patente zu Folge können die Fluorverbindungen mit Vortheil bei der Spiritusgewinnung aus Rüben, Zuckerrohr, Melassen und ähnlichem Material zur Ansäuerung und Vergährung, sowie zur Conservirung der Destillationsrückstände verwendet werden. — Märcker erstattete in der Generalversammlung der Spiritusfabrikanten Deutschlands einen eingehenden Bericht über die *Verwendung der Flufssäure und der schwefligen Säure* zur Erzielung reiner Gährungen [1]). Nach den von Ihm ausgeführten Versuchen bleibt die schweflige Säure in ihrer Wirkung bedeutend hinter der Flufssäure zurück. Bei der Anwendung letzterer Säure im Grofsen hat man zu berücksichtigen, dafs dieser Körper den Zuckerbildungsprocefs schädigt, der Zusatz demnach erst nach beendeter Zuckerbildung gemacht werden sollte, dafs Dünnmaischen mehr Flufssäure verlangen als Dickmaischen und dafs, je saurer die Maische ist, desto weniger davon hinzugesetzt werden darf. — Büchler berichtete ebenfalls über die Erfahrungen, welche Er in 80 bayerischen Brennereien mit dem *Flufssäureverfahren* gemacht hat. Danach bietet dieses Verfahren auch den besten Brennereien Vortheile. — Tappeiner hat Versuche über die Flusssäuremengen, welche bei *Verfütterung von flufssäurehaltiger Schlämpe* in die Milch übergehen, ausgeführt, sowie gefunden, dafs die Milch nur sehr geringe Mengen Flufssäure enthielt. — G. Heinzelmann [2]) beobachtete bei der *Verwendung von neutralem Natriumsulfit zur Vergährung von Maischen* das Auftreten von Schwefelwasserstoff. Mit dem sich im Allgemeinen gleich verhaltenden *Calciumsulfit* konnte das Auftreten dieses Körpers nicht beobachtet werden. Der saure, schwefligsaure Kalk scheint eine Herabsetzung des Säuregrades zu bewirken. — Auch G. T. hat mit *schwefligsaurem Calcium* gute

[1]) Vgl. S. 2736 f. — [2]) Chem. Centr. 1891a, 850, 851.

Resultate erhalten, beobachtete jedoch bei der Hauptgährung einen sehr üblen Geruch. — Delbrück hielt auf der Generalversammlung des Vereins der Spiritusfabrikanten Deutschlands einen interessanten Vortrag über die *Vergährungsfähigkeit der Maische und die Heferassen.* — Nach Soxhlet enthielt eine *Zwetschenbranntweinschlämpe* 93,44 Proc. Wasser, 0,42 Proc. Proteïn, 0,19 Proc. Fett, 4,76 Proc. stickstofffreie Extractstoffe, 0,58 Proc. Holzfaser und 0,61 Proc. Asche; ferner enthielt diese Schlämpe 0,53 Proc. Zucker und 0,67 Proc. Säure (als Milchsäure gerechnet). — C. Scheibler hat eine neue Tabelle zur *Bestimmung des specifischen Gewichtes der Zuckerlösungen* bei beliebigen Wärmegraden und deren Reduction auf die Normaltemperatur von 15° ausgearbeitet. — R. Hammerschmidt hat eine umfangreiche Arbeit über die Frage der Mehr- oder Weniger*drehung der Zuckerarten* und des Aggregatzustandes frisch gelöster Körper veröffentlicht. — A. Fernbach berichtete über das *Invertin der Hefe*; Er stellte das Verhalten des aus verschiedenen Hefen und aus Aspergillus niger dargestellten Fermentes, sowie die Bedingungen für die Bildung desselben, insbesondere auch der Nährstofflösung, fest. — Schrohe beschrieb einen von Jockishi Takamine angegebenen neuen Gährungserreger *„Koji“*, sowie eine aus Koji und Stärke bereitete Substanz, *„Moto“* genannt. Das Koji enthält zugleich ein Stärkemehl invertirendes, nicht organisirtes Ferment und einen die alkoholische Gährung anregenden Pilz, oder Sporen desselben. — R. Wolffhardt hat Versuche über den Einfluſs des *Alkohols auf die Magenverdauung* ausgeführt, welche ergaben, daſs 15 bis 30 g absoluten Alkohols verschlechternd auf die Verdauung, sowohl der Amylaceen wie des Fleisches, wirken, während 60 g 50procentigen Cognacs die bloſse Amylaceenverdauung zu hemmen scheinen, die Fleischverdauung jedoch beschleunigen. — G. Holzner theilte eine abgekürzte Berechnung des *Alkoholgehaltes gegohrener Flüssigkeiten* mit. — A. Manbre lieſs sich ein Verfahren zur *Gewinnung von fuselfreiem Spiritus* unter Nutzbarmachung der Abgänge als Futtermittel, Düngemittel und Holzkohle patentiren. — Derselbe nahm auch ein Patent auf ein Verfahren zur directen *Gewinnung*

von denaturirtem Spiritus aus stärkemehlhaltigen Stoffen und Holz. — J. Weber hat ein Verfahren zur *Entfettung von Kartoffeln, Malz, Getreide* und dergleichen angegeben. — W. Maxwell berichtete über das *Verhalten der Fettkörper* und die *Rolle der Lecithine während der Keimung.* — O. Löw hat Untersuchungen über das *Verhalten niederer Pilze* gegen verschiedene organische Stickstoffverbindungen ausgeführt. — M. E. Kayser berichtete über die Einwirkung der *Wärme auf Hefe.* — J. Krieger machte Vorschläge zur systematischen *Eintheilung der Hefepilze.* — Stockmeier fand in 100 ccm eines *Cognacs*, der in Flaschen von verzinntem Eisenblech mit stark bleihaltigem Loth aufbewahrt wurde, 0,0174 g Blei, 0,0456 g Zinn und 0,1622 g Eisen.

E. Rist[1]) hat gefunden, dafs die *verflüchtigte Menge des Alkoholes bei der Gährung* 0,1 Proc. vom Maischraum beträgt. Bei einer mittleren Brennerei, von 100 hl Alkoholerzeugung im Jahre, beträgt der Verlust 1 hl absoluten Alkohol. Zweifellos ist in der Praxis allgemein der Verlust noch gröfser.

L. Lindet[2]) hat durch Versuche gefunden, dafs sich die *höheren Alkohole* hauptsächlich erst am Ende der *Gährung*, resp. bei der Nachgährung bilden. Diese höheren Alkohole erzeugen aromatisch riechende Ester, welche das Aroma jener Getränke vorstellen, die eine Nachgährung durchmachen müssen (Wein, Apfelwein, Bier). Handelt es sich jedoch um die Gewinnung von reinem, gutem Alkohol, so ist ein längeres Zögern in der Verarbeitung gegohrener Maischen von Nachtheil.

Derselbe[3]) sprach die Ansicht aus, dafs die *höheren Alkohole bei der alkoholischen Gährung* ein Product der Thätigkeit besonderer Organismen seien, welche während des ausreichenden Wachsthums der Hefe nicht zur Wirkung kommen können. Vergleichende Versuche unter Verwendung von viel und von wenig Hefe bei der Gährung ergaben in der That im ersteren Falle (mit viel Hefe) eine gröfsere Ausbeute an reinem Alkohol und eine geringere an höheren Alkoholen, als die Versuche unter Verwendung von wenig Hefe. Giebt man der Gährung eine

---

[1]) Biederm. Centr. 1891, 346. — [2]) Compt. rend. 112, 102; Bull. soc. chim. [3] 5, 310. — [3]) Compt. rend. 112, 663.

gröfsere Activität durch Zusatz von Malzschrot, so wird der Ertrag von reinem Alkohol ebenfalls erhöht, während die Ausbeute an höheren Alkoholen etwas sinkt. Endlich ist auch die Gährtemperatur auf die Bildung der Alkohole von Einflufs; bei höherer Temperatur sinkt die Ausbeute an Aethylalkohol und steigt jene der höheren Alkohole, und umgekehrt ist diejenige an Aethylalkohol bei niedrigerer Temperatur höher und jene der höheren Alkohole geringer.

P. Palladino[1]) hat Versuche über das *Verhalten der Zuckerarten bei der alkoholischen Gährung* und speciell bei der Weingährung ausgeführt, wonach Er zu dem Resultate gelangte, dafs bei der Gährung die *Dextrose* immer rascher angegriffen wird, als die *Lävulose*, und dafs, wenn bereits die ganze Dextrose zerstört ist, noch ein gewisser Theil von Lävulose übrig bleibt, welcher im weiteren Verlauf der Gährung auch verschwindet.

Dams[2]) hat die Wirkung des *schwefligsauren Calciums auf die Vergährung von Maischen* studirt, wobei Er fand, dafs demselben die von Heinzelmann[3]) angegebenen Vortheile nicht zukommen. Weder waren die Maischen besser vergohren, noch besafsen dieselben weniger Säure oder ergaben einen höheren Spiritusertrag. Die Anwendung des Calciumsulfits hat nur dann einen Werth, wenn ungesundes und fauliges Material verarbeitet wird.

J. E. Brauer[4]) hat Versuche über die antiseptische *Wirkung des sauren, schwefligsauren Calciums* bei Verarbeitung minderwerthigen Materials angestellt; Er ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Dieses Sulfit entwickelt eine stark antiseptische Wirkung bei Verarbeitung schlechter und fauliger Materialien, indem die damit behandelten Maischen eine geringere Säurezunahme während der *Gährung*, doch eine weit bessere Vergährung zeigten und somit auch höhere *Alkohol*erträge gaben. 2. Die Wirkung des sauren Calciumsulfits ist dieselbe, ganz gleich, ob man dasselbe nach dem Ausblasen oder bei 25° den Maischen hinzusetzt. 3. Bei Verarbeitung von gutem Material ist die Wirkung gering. 4. Die Thätigkeit der Hefe wird selbst durch einen

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 574. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 318. — [3]) Dieser JB., S. 2744. — [4]) Chem. Centr. 1891 b, 319.

Zusatz von 1,5 Liter Calciumdisulfitlösung (22° Balling) pro 1000 Liter Maische nicht gestört, auch ist die Nachwirkung der Diastase nicht geschädigt worden, weil eine bessere Vergährung der Maischen eintrat. 5. Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff ist bei Zusatz von Calciumdisulfit bedeutend geringer als bei Anwendung anderer Disulfite; dagegen werden die Kupfer- und Eisengeräthe von Calciumdisulfit ebenfalls stark angegriffen.

F. Mengerrini[1]) beschrieb einen *Apparat* zur schnellen *Reinigung der Alkohole durch Elektricität*[2]), in welchem auch Thierkohle zur Verwendung kommt.

G. Roth[3]) hat Untersuchungen über die *Conservirung von alkoholischen Getränken vermittelst Elektricität* ausgeführt, wobei Er zu folgenden Schlüssen gelangte: 1. Die Wechselströme, welche die Flüssigkeiten nicht merklich zersetzen, sind ohne Einwirkung auf die *Hefe*. 2. Bewirkt der Strom eine chemische Zersetzung der Flüssigkeit, so wird die Hefe geschädigt. 3. Das Ozon ist die wesentliche Ursache der Schädigung der Hefe. 4. Die Elektricität kann zur Conservirung gegohrener Getränke nicht dienen. 5. Man könnte höchstens die durch den Strom bewirkte Erhöhung der Temperatur zur Sterilisation des *Bieres* verwenden.

Ch. Blarez[4]) hat gefunden, dafs bei den *Spirituosen* der scheinbare Alkoholgehalt, der wirkliche *Alkoholgehalt* und die *Extractivstoffe* in einer bestimmten Beziehung zu einander stehen. Dieses gilt insbesondere bei spiritusreichen Getränken, wie Cognac oder Rum. Man kann den wirklichen Alkoholgehalt berechnen, wenn man zum scheinbaren Alkoholgehalt eine Anzahl Grade hinzufügt, welche durch Multiplication des Extractivstoffgehaltes mit einem Coëfficienten erhalten werden. Dieser Coëfficient ist abhängig von der wirklichen Alkoholstärke der untersuchten Flüssigkeit. In Anbetracht, dafs Zucker die Hauptmenge der Extractivstoffe der genannten Spirituosen bildet, wurden Versuche mit alkoholisch wässerigen *Zucker*lösungen ausgeführt, welche als Mittel für den Coëfficienten ergaben: $0,58 - 0,0108\,\delta + 0,0000064\,\delta^2$,

---

1) Chem. Centr. 1891 b, 897. — 2) Daselbst 1891 a, 478. — 3) Monit. scientif. [4] 5, 53. — 4) Compt. rend. 112, 585.

worin δ den wirklichen Alkoholtiter repräsentirt. Betreffs der näheren Berechnung mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es soll nur erwähnt werden, dafs die für Saccharose berechneten Werthe nahezu identisch sind mit jenen, welche sich bei der Anwesenheit von Glycose ergeben.

E. Mohler[1]) hat Versuche über die *Reinigung von Alkohol aus Melasse* während der Rectification ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs die Rectification des Phlegmas (in einem Apparat nach dem System Savalle) einen fast vollkommen reinen Alkohol von gutem Geschmack und ohne toxische Eigenschaften liefert, dafs die Alkohole mit schlechtem Geschmack grofse Mengen fremder Producte enthalten und dafs, wenn der reine Alkohol allein in den Handel geliefert würde, geringere Gefahr für die öffentliche Gesundheit bestehen müfste, um so mehr, als es genügend genaue analytische Methoden giebt, um die Reinheit desselben zu prüfen.

L. Lindet[2]) hat *in* verschiedenen Sorten *Branntwein und Phlegmen* die vorhandene Menge an *Furfurol* bestimmt; Er fand 0,010 bis 0,900 ccm im Liter Alkohol. Phlegma von der Verarbeitung von Topinambur (Aisne), sowie Alkohol aus mit Diastase saccharificirtem Malz enthielten kein Furfurol.

J. A. Muller[3]) fand in einem *Tresterbranntwein* einen *Aldehyd* mit vier Kohlenstoffatomen, welcher ein *Oxim*, C_4H_7NO, gab und bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd in das Silbersalz einer Oxybuttersäure, $C_4H_7O_3Ag$ (wahrscheinlich γ-oxybuttersaures Silber), überging.

Behrend[4]) berichtete über die Herstellung von *Branntwein aus Wachholderbeeren*. Italienische Wachholderbeeren enthielten 78,5 Proc. Trockensubstanz und 21,5 Proc. Feuchtigkeit; aufserdem waren enthalten:

	In der frischen Substanz	In der Trockensubstanz
Rohproteïn	3,3 Proc.	4,2 Proc.
Aetherextract	10,2 „	13,0 „

---

[1]) Compt. rend. 112, 815. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 5, 20. — [3]) Daselbst 6, 796. — [4]) Biederm. Centr. 1891, 345.

	In der frischen Substanz	In der Trockensubstanz
Rohfaser	16,4 Proc.	20,9 Proc.
Asche	3,0 „	3,8 „
Stickstofffreie Extractstoffe .	45,5 „	58,1 „
Davon Zucker	25,8 „	32,9 „
In Wasser lösliche Stoffe . .	35,1 „	44,7 „ .

Der daraus hergestellte Saft enthielt 17,65 Proc. Extract (Trockensubstanz), 12,85 Proc. Zucker (als Invertzucker berechnet) und 0,22 Proc. Säure (als Aepfelsäure berechnet); der vergohrene Saft ferner 6,27 Proc. Extract, 0,88 Proc. Zucker und 6,8 Vol.-Proc. Alkohol. 100 kg Beeren gaben 17,2 Liter fertigen Branntwein oder 9 Liter absoluten Alkohol. Die Treber enthielten in der Trockensubstanz (49,0 Proc.): 5,6 Proc. Proteïn, 24,1 Proc. Aetherextract, 36,7 Proc. Rohfaser, 3,7 Proc. Asche und 29,9 Proc. stickstofffreie Extractstoffe.

E. Sell[1]) veröffentlichte eine ausführliche Arbeit über *Rum*, das Material zu seiner Herstellung, seine Bereitung und nachherige Behandlung, unter Berücksichtigung der im Handel üblichen Gebräuche, sowie seiner Ersatzmittel und Nachahmungen; ferner eine Arbeit über *Arac*, seine Darstellung und chemische Zusammensetzung, sowie seine Nachahmungen. Aus diesen Arbeiten sei hier nur die Zusammensetzung der verschiedenen *Aracsorten* angegeben. In 100 ccm derselben waren enthalten:

	Batavia-arac I	Batavia-arac AP	Batavia-arac, 1jähr. KWT	Batavia-arac, 3jähr. KWT	Cheribon LFS
Spec. Gewicht . . .	0,9215	0,9156	0,9156	0,9157	0,9174
Alkohol, Gew.-Proc. .	48,74	50,77	50,78	50,78	50,27
Ameisensäure	0,010	0,009	0,013	0,019	0,002
Essigsäure	0,084	0,125	0,144	0,167	0,061
Buttersäure	0,006	0,011	0,066	Spur	0,002
Caprinsäure	0,005	0,007	0,008	0,007	0,005
Invertzucker	0,017	0,007	0,014	0,004	—
Rohrzucker	0,004	—	—	0,017	—
Extract	0,084	0,072	0,065	0,078	0,073
Asche	0,014	0,004	0,006	0,016	0,028

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 1097.

Nach A. Scala[1]) kann natürlicher *Rum* von künstlichem oder von mit Rübenspiritus verdünntem Rum durch folgende Merkmale unterschieden werden: 1. Durch die Menge der Ester, des Alkohols, mitunter auch des Extractes und der Asche. 2. Durch die Farbenreaction der Schwefelsäure mit dem wässerigen Destillate des Rums; jenes von natürlichem Rum färbt sich hierbei rothviolett, das von künstlichem Rum gar nicht. 3. Durch den Geruch des auf der Hand verriebenen wässerigen Destillates; echter Rum giebt einen lang anhaltenden Geruch, künstlicher Rum gar keinen.

C. Reinhardt[2]) hat neuerdings[3]) einen *denaturirten Spiritus* unter den Händen gehabt, der Messinglampen zerstörte und Platintiegel angriff; Er ist der Ansicht, dafs es sich hier nicht um einen absichtlichen Zusatz von Säuren, sondern um eine Verwechselung von Holzgeist mit Holzessig handelt, welcher Meinung sich jedoch F. Fischer[4]) nicht anschliefsen konnte.

D. B. Dott[5]) beschrieb die Uebelstände bei der Verwendung von *methylirtem Spiritus* (mit Methylalkohol versetzter Spiritus) zur Herstellung pharmaceutischer und chemischer Präparate; Er schlug vor, zur Denaturirung Aceton oder Aceton nebst reinem Methylalkohol zu verwenden.

H. Elion[6]) beschrieb *Apparate zur Fabrikation reiner Hefe.*

J. Effront[7]) empfahl *zur Reinigung der Hefe* ebenfalls den Zusatz von *Fluorüren*[8]). Ueber die Wirkung der letzteren auf das Wachsthum der Hefe berichtete Er Folgendes: Die Gegenwart einer Dosis von 100 bis 250 mg Fluorür in einer gährenden Würze bewirkt eine Verlangsamung im Wachsthum der Hefe. Diese Verlangsamung ist schon bei 100 mg bemerkbar, sie wächst mit Zunahme der Dosis an Fluorür. Bei einem Zusatz von 300 mg desselben hört das Wachsthum der Hefe vollständig auf, obwohl man noch die Bildung von Alkohol constatiren kann.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 21a, 396. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 298. — [3]) Vgl. JB. f. 1888, 2519; f. 1889, 2779. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 299. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 447. — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 90 (Ausz.); Bull. soc. chim. [3] 5, 451. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 6, 705; Monit. scientif. [4] 5, 254, 1137. — [8]) Vgl. S. 2736 u. JB. f. 1890, 2300, 2787.

Das Wachsthums- und Fermentationsvermögen der Hefe wächst jedoch bedeutend, wenn man sie zuerst in einer fluorürhaltigen Würze, sowie danach in einer fluorürfreien entwickeln läfst, und zwar wächst die Hefe in der zweiten Würze um so schneller, je mehr an Fluorür die erste enthielt. Die Wirkung der Fluorüre äufsert sich jedoch bei den verschiedenen Heferassen in verschiedener Weise. — Derselbe[1]) hat auch die Bedingungen ermittelt, unter welchen durch Zusatz von *Fluorüren bei der Gährung* ein Effectmaximum erreicht werden kann. Vom antiseptischen Standpunkte betrachtet, regulirt die in der Würze vorhandene Säuremenge die Wirkung der Fluorüre; sie steigt mit Zunahme des Säuregehaltes der Würze. Vom Standpunkte der Einwirkung der Fluorüre auf das Protoplasma der Hefezellen betrachtet, spielt die Acidität der Würze nur eine untergeordnete Rolle, doch ist hier die An- oder Abwesenheit von Phosphaten von wesentlichem Einflufs.

Derselbe[2]) hat ferner Studien gemacht über den Einflufs der *Flufssäure und der Fluoride auf die Lebensthätigkeit* (Activität) *der Hefe.* Er fand, dafs die Fluorverbindungen die Activität derselben erhöhen, wenn diese im Ueberschufs vorhanden ist, und dafs diese Verbindungen den Maximaleffect hervorrufen, wenn ungenügende Mengen von Hefe gegenwärtig sind. — Derselbe[3]) hat auch die Wirksamkeit der *Fluorverbindungen bei der Vergährung der stärkehaltigen Substanzen* studirt und gefunden, dafs die Verminderung der angewendeten Malzmenge in bedeutendem Grade den Ertrag an Alkohol reducirt, dafs jedoch die Zugabe der Fluorverbindungen den Effect dieser Verringerung wieder ausgleicht.

Derselbe[4]) hat Seine Versuche[5]) über den Einflufs der *löslichen Fluoride auf die Diastase* fortgesetzt, sowie gefunden, dafs die Abnahme des Saccharificationsvermögens der Diastase abhängt von der Bildung von Säuren in der Maische, dafs die Fluoride in viel reichlicherer Menge zugesetzt werden können,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 6, 786. — [2]) Daselbst 5, 476. — [3]) Daselbst, S. 734. — [4]) Daselbst, S. 149. — [5]) Vgl. JB. f. 1890, 2301 f.

als die Fluorwasserstoffsäure, ohne dafs eine Beeinträchtigung der Wirksamkeit der Diastase dabei eintritt, und dafs endlich die Fluoride das Verhalten der Fluorwasserstoffsäure nicht besitzen, mit steigender Menge graduell das Saccharificationsvermögen der Diastase herabzusetzen. Aus allen Versuchen geht hervor, dafs die Fluorwasserstoffsäure und die Fluoride eine günstige Wirkung auf die *Saccharification* ausüben, nicht weil sie direct auf die Diastase wirken, sondern weil sie die Buttersäure- und Milchsäurefermente zerstören.

Nach einem Zusatzpatente der Société générale de maltose in Brüssel [1]) kann die *Fluorwasserstoffsäure* auch direct der Maische oder Würze vor oder nach der *Gährung* zugesetzt, oder es kann diese Säure auch zur *Verzuckerung stärkemehlhaltiger Rohstoffe* ohne Benutzung der Diastase verwendet werden. Auch zur Conservirung der Rückstände der Spiritusfabrikation soll die Flufssäure dienen. Hierbei kann dieselbe sodann durch ihre Salze, sowie durch Fluorborgas, Fluorborsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und durch die Salze letzterer Säuren ersetzt werden.

H. Pappeiner [2]) hat auf Grund ausgeführter Thierversuche gefunden, dafs die *Verfütterung der nach Effront's Verfahren* [3]) *gewonnenen Schlempe* für die Gesundheit der Thiere auch bei längerer Dauer und gröfstmöglichem Verbrauche als unschädlich anzusehen ist, vorausgesetzt, dafs der Zusatz von Fluoralkali die bisher verwendete Menge nicht um ein Mehrfaches übersteigt. Auch auf die Beschaffenheit der Milch übt die Verfütterung dieser Schlempe keinerlei nachtheilige Wirkung aus.

A. Rommier [4]) theilte mit, dafs H. de Meynot, welcher einen Weinberg in Saint-Émilion (Bordeaux) und einen zweiten in der Dordogne besitzt, in letzterem Weingarten amerikanische Weinstöcke gepflanzt und auf diese Schöfslinge von bestem Medoc gepfropft hat. Diese Weinstöcke lieferten Trauben, aus denen nur ein guter *Landwein* gewonnen werden konnte. Wurden die

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 416 (D. R.-P. 55 920); vgl. JB. f. 1889, 2798. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 559. — [3]) JB. f. 1890, 2300 ff., 2787. — [4]) Compt. rend. 113, 386.

Trauben jedoch nach Saint-Émilion gebracht und dort vergohren, so entstand ein *Wein* mit dem besten Bouquet eines solchen von Saint-Émilion. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als der Most in der Dordogne mit einem Vierzigstel desjenigen von Saint-Émilion versetzt worden war. Es ist demnach die Möglichkeit vorhanden, das *Bouquet eines Qualitätsweines* auf einen gewöhnlichen Wein zu übertragen, indem man die *Weinhefe* der guten Sorte zur Vergährung einer geringeren verwendet.

C. Forti[1]) hat differenzirende *Reinzuchtversuche mit Weinhefen* von Nebiolo, Asti spumante, Barbera und Conegliano ausgeführt und in der Weise verschiedene Hefearten erhalten. Ein Most wurde sterilisirt und dann vermittelst dreier solcher Reinzuchthefen vergohren. Der erzielte *Wein* zeigte bei der Untersuchung folgende Unterschiede:

	Reinzuchthefe		
	Nebiolo	Asti 1	Barbera 1
Spec. Gewicht des Weines . .	1,0084	1,0062	1,0017
„ „ „ Extractes .	1,0217	1,0171	1,0144
Realer Extract in Gew.-Proc. .	5,425	4,275	3,600
Alkohol in Gew.-Proc.	8,12	7,84	8,16

F. Schaffer[2]) hat den Einfluſs der *Mycoderma vini* auf die *Zusammensetzung des Weines* studirt. Er fand, daſs bei einer 83 tägigen Einwirkung des Kahmpilzes auf zwei reine Weine der Alkoholgehalt derselben um 1,1, resp. 1,6 Vol.-Proc. abgenommen hatte. Beim Extractgehalte betrug die Verminderung 1,73 bis 3,2 g per Liter und bei der Gesammtsäure 1,2 g per Liter. Die flüchtigen Säuren, ebenso wie der Weinsteingehalt, erlitten eigentlich keine Abnahme. Zucker war in beiden Fällen nur in Spuren vorhanden.

F. Martinotti[3]) schrieb über die *Conservirung und Concentration des Mostes* (Filtration, Concentration, Sterilisirung und Versetzen mit antiseptischen Mitteln, wie schweflige Säure).

C. Boschi und A. Lazzari[4]) haben zahlreiche *Weine der Provinzen Rom, Bari, Lecce, Potenza, Cosenza, Catanzaro und*

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 241. — [2]) Chem. Centr. 1891 b, 254. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 146, 629. — [4]) Daselbst, S. 399.

Reggio-Calabria untersucht. — M. Zecchini und A. Vigna[1]) analysirten ebenfalls zahlreiche *Weine der Provinzen Alessandria, Genua, Porto Maurijio, Massa Carrara, Cagliari und Sassari.* — Die betreffenden Publicationen gestatten keinen Auszug.

E. Niederhäuser[2]) untersuchte 32 *italienische Weine.* Bezüglich der erhaltenen Resultate mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

A. Villiers[3]) machte zu einem Circular des französischen Justizministers, betreffend das Hinzufügen von *Schwefelsäure zum Wein*, einige kritische Bemerkungen.

L. Roos und E. Thomas[4]) haben gefunden, dafs sich im *gegypsten Weine* nur neutrales Kaliumsulfat vorfindet, und beschrieben eine Methode zur quantitativen Bestimmung freier *Schwefelsäure* neben neutralem Sulfat im *Weine.* Diese Methode beruht auf der Thatsache, dafs beim Zusatz einer bestimmten Menge eines Chlorides zum Weine sich in der Asche nur dann die als Chlorid zugesetzte Menge Chlor wiederfindet, wenn im Getränk keine freie Schwefelsäure (oder Disulfat) vorhanden war. Zur Durchführung dieser Methode bestimmt man zunächst den natürlichen Chlorgehalt des Weines, dann die Gesammt-Schwefelsäure desselben. Hierauf setzt man zu einer gemessenen Menge Wein die der Gesammt-Schwefelsäure genau entsprechende Menge einer titrirten Chlorbaryumlösung (neben einigen Tropfen Ammoniumacetatlösung); nach dem Filtriren bestimmt man endlich das in Lösung befindliche Chlor. Ist freie Schwefelsäure vorhanden gewesen, so wird beim Eindampfen und leichteren Calciniren der Asche die derselben entsprechende Menge Salzsäure (Chlorammonium) sich verflüchtigen. — L. Magnier de la Source[5]) konnte Sich auf Grund ausgeführter Versuche mit den eben angeführten Anschauungen nicht einverstanden erklären.

Pabst[6]) besprach die Arbeit von Rösler[7]) über die *schweflige Säure und Schwefelsäure im Weine*, wobei Er darauf auf-

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 612. — [2]) Chem. Centr. 1891a, 170, 383. — [3]) Bull. soc. chim [3] 5, 252. — [4]) Monit. scientif. [4] 5, 465. — [5]) Compt. rend. 112, 341. — [6]) Monit. scientif. [4] 5, 367. — [7]) JB. f. 1885, 2154.

merksam machte, dafs mitunter in neuerer Zeit dem Weine auch direct Schwefelsäure zur Auffrischung der Farbe zugesetzt wird. Diese Schwefelsäure sättigt sich mit einer geringen Menge der im Weine vorhandenen Alkalisalze, und ein solcher Wein kann dann in den Verdacht kommen, gegypst worden zu sein. Das Verfahren der Bestimmung der Schwefelsäure durch Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol ist nicht exact, da alle etwas stärker gegypsten Weine Schwefelsäure an den Alkohol abgeben und ein Gemenge von Weinsäure und Kaliumsulfat sich ebenso verhält.

D. Vitali[1]) gab ein Verfahren an, um den *Zustand der Schwefelsäure in gegypsten Weinen* zu erkennen. Danach setzt man demselben frisch gefälltes und noch feuchtes oder trockenes, fein gepulvertes *Chinidin* hinzu, schüttelt um, erwärmt kurze Zeit auf 50 bis 60° und filtrirt. Hierauf fügt man auf 3 Vol. des Weines 2 Vol. Chloroform und so viel Alkohol bei, dafs eine klare Lösung entsteht. Endlich setzt man wieder Wasser hinzu, filtrirt die ausgeschiedene Chloroformalkoholschicht wiederholt, dampft zur Trockne ein, nimmt nochmals mit absolutem Alkohol und Chloroform auf, läfst das Lösungsmittel verdunsten und prüft den Rückstand auf Schwefelsäure. War letztere im Weine als Disulfat vorhanden, so geht Chinidinsulfat in die Chloroformschicht über, und es läfst sich dann im Rückstande Schwefelsäure nachweisen.

B. Balli[2]) theilte mit, dafs A. Romezialli vorgeschlagen habe, *gegypsten Wein* von seinem Gehalte an Kaliumsulfat durch Strontiumtartrat zu befreien. Da jedoch hierdurch wahrscheinlich dem Weine noch Weinstein entzogen wird, so empfahl Balli, demselben neben dem Strontiumtartrat noch Weinsäure hinzuzusetzen.

M. Spica[3]) hat das *Verhalten von Strontiumtartrat zu gegypstem Wein* gleichfalls untersucht; Er fand, dafs diese Behandlung gegypster Weine keinen Werth besitze, weil das Kaliumsulfat

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 651 (Ausz.). — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1130. — [3]) Gazz. chim. ital. 21b, 12; Staz. sperim. agrar. ital. 20, 247.

nicht vollständig entfernt wird und danach so viel Strontiumsalz im Weine auftritt, dafs derselbe nach der Behandlung gesundheitsschädlicher ist, als er vorher war.

Borgmann, Medicus, Hilger und Kayser[1]) theilten die Resultate Ihrer Untersuchungen verschiedener *Weine* Deutschlands auf den *Gehalt an schwefliger Säure* mit. Derselbe schwankte nach Ihnen zwischen 0,69 und 21,0 mg in 100 ccm der Weine.

An unten angeführter Stelle[2]) wurde ein Fall von *Arsenikvergiftung* mitgetheilt, welcher durch einen *Wein*, der per Unze nahezu 6 gran Arsenik enthielt, hervorgerufen wurde. Der von einem Wildprethändler selbst gemachte Wein war mit Arsenik zum Zwecke der Einlagerung versetzt worden.

L. Hugounenq[3]) hat folgendes Verfahren zur Extraction des *Weinfarbstoffes* angegeben: Man bereitet sich das Roos'sche Reagens[4]), indem man eine Weinsäurelösung (1 : 10) mit einem geringen Ueberschufs von Ammoniak neutralisirt und so lange mit neutralem Bleiacetat versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr wieder auflöst. Nach dem Filtriren giebt man diese Flüssigkeit dem mit Ammoniak neutralisirten Weine so lange hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der letztere wird gesammelt, gewaschen und in wenig Alkohol von 80° vertheilt. Sodann setzt man tropfenweise verdünnte (15 procentige) Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich und Bleisulfat wird niedergeschlagen. Bringt man nach der Filtration der alkoholischen Lösung das 20 fache Volum Wasser hinzu, so wird der Farbstoff vollständig ausgefällt. Zur Reinigung kann dieser sodann nochmals in Alkohol gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet werden. Soll der Farbstoff aus Weinrückständen gewonnen werden, so werden letztere zuerst mit einem verdünnten, Schwefelsäure enthaltenden Alkohol ausgezogen; die Lösung filtrirt man danach, neutralisirt sie mit Ammoniak und versetzt sie mit dem Roos'schen Reagens.

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 44. — [2]) Chem. News 64, 265. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 6, 89. — [4]) JB. f. 1890, 2514.

G. Papasogli[1]) hat verschiedene Methoden zur Erkennung einer *künstlichen Färbung des Weines* angegeben. Eine einfache Methode besteht darin, dafs man in den Wein während 10 bis 15 Minuten einen Streifen farbloser Gelatine eintaucht und diese dann zwischen Fliefspapier trocknet. Ist der Gelatinestreifen gefärbt, so waren dem Weine Farbstoffe hinzugesetzt worden. Während aber diese Methode schon sehr geringe Mengen von *Theerfarbstoffen* erkennen läfst, ist sie für natürliche Farbstoffe nur dann brauchbar, wenn ziemlich bedeutende Mengen vorhanden sind. Eine zweite Methode führt man folgendermafsen aus: Zu 15 ccm Wein setzt man 2 bis 3 ccm einer 10 procentigen Bleinitratlösung. Der entstandene, abfiltrirte Niederschlag wird mit Bleinitratlösung getränkt, abgesaugt und mit 6 bis 8 ccm einer gesättigten Boraxlösung versetzt; das nun ablaufende Filtrat wird nochmals filtrirt. Die zuerst gewonnene bleinitrathaltige Flüssigkeit wird ebenfalls mit Boraxlösung gefällt und filtrirt. War der Wein nicht künstlich gefärbt, oder enthielt er Hämatoxylin oder Brasilin, so sind die boraxhaltigen Filtrate ungefärbt; das Gegentheil zeigt die Anwesenheit anderer, inbesondere der Theerfarbstoffe an. Zur Untersuchung, ob ein natürlicher oder künstlicher Farbstoff vorliegt, kann man die Methode von Blarez und Deniges[2]) oder den Vorschlag von Curtmann[3]) (Kochen von 4 ccm Wein mit 4 ccm Kalilauge und zwei Tropfen Chloroform) benutzen. Besser soll jedoch *Wasserstoffhyperoxyd* wirken, welches die natürlichen *Farbstoffe* in den boraxhaltigen Filtraten zerstört, die mit Theerfarbstoffen gefärbten Lösungen jedoch unverändert läfst. Zum Nachweise von *Hämatoxylin* oder *Brasilin* nimmt man 10 bis 15 ccm Wein, säuert mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure an, setzt ungefähr 4 g Mangansuperoxyd hinzu, schüttelt um und filtrirt. Zum strohgelb gefärbten Filtrat bringt man dann 5 bis 6 ccm Zinnchlorürlösung, worauf die Färbung wieder erscheint. *Malven-* und *Heidelbeerfarbstoff* werden durch schweflige Säure oder saure Sulfite sofort entfärbt, natürlicher

---

[1]) Ann. chim. farm. 13, 292. — [2]) JB. f. 1886, 2130 f. — [3]) JB. f. 1887, 2488.

Weinfarbstoff jedoch nicht. Für die Specialprüfung der gefärbten boraxhaltigen Filtrate gab Er Tabellen an.

B. Lach[1]) hat einen „*Diätischen Rothwein*", der durch ein eigenes Verfahren vom Zucker befreit wurde, angenehm bordeauxartig schmeckt und sich für Diabetiker eignen soll, untersucht und zwar mit folgenden Resultaten:

Spec. Gewicht	0,9941
Extract	2,21 Proc.
Alkohol (Gew.-Proc.)	8,85
Alkohol (Vol.-Proc.)	10,89
Mineralstoffe	0,250 Proc.
Phosphorsäure	0,031 „
Schwefelsäure	0,035 „
Gesammtsäure (als Weinsäure)	0,62 „
Glycerin	0,801 „
Zucker	— „

E. Reichardt[2]) hat einen *weifsen* und *rothen Johannisbeerwein* untersucht. In 100 Thln. waren enthalten:

	Weifser Wein	Rother Wein
Alkohol (Gewichtsprocente)	13,07	13,48
Gesammtsäure	1,06	9,982
Davon flüchtige Säure	0,06	0,091
Extract	9,83	10,32
Zucker	7,07	6,96
Glycerin	0,645	0,562
Asche	0,218	0,231
Schwefelsäure	0,010	0,017
Phosphorsäure	0,009	0,007
Alkalien	0,128	0,184
Chlor	—	0,006
Kalk	0,025	0,021
Talkerde	0,007	0,004

G. Embrey[3]) untersuchte *englische* und *amerikanische Aepfelweine* (1. bis 3. amerikanische Sorten, 4. alter, 5. junger Aepfelwein, 6. unvergohrener Saft aus ausgelesenen Tafeläpfeln); Er erhielt nachstehende Resultate:

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 801. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsm. u. Hygiene 1891, 21. — [3]) Chem. Centr. 1891 a, 646.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Dichte	1,03428	1,03348	1,03235	1,0100	1,02148	1,04808
Alkohol	2,91	3,49	2,45	3,64	3,32	0,21
Rohrzucker	—	—	—	—	—	} 10,84
Traubenzucker	7,91	8,2	6,93	0,36	3,86	
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	0,096	0,048	0,128	0,222	0,144	0,024
Nichtflüchtige Säure als Aepfelsäure berechnet	0,33	0,671	0,712	0,244	0,244	0,549
Asche	0,3	0,32	0,24	0,3	0,34	0,3
Gesammtextract	9,2	9,6	8,96	4,5	6,7	12,06

P. Carles [1]) fand im *algerischen Feigenwein* 6 bis 8 g *Mannit* per Liter. Dieser grofse Gehalt an Mannit kann als besonderes Kennzeichen des Feigenweines angesehen werden.

J. H. Vogel [2]) hat, angeregt durch die Mittheilung von P. Carles [3]), aus frühreifen zweijährigen *Feigen Wein* bereitet sowie dessen Beschaffenheit und Verhalten untersucht. Er fand die Angaben von Letzterem, dafs der Feigenwein sich nicht ohne Weiteres vom Traubenweine unterscheiden läfst, bestätigt, konnte jedoch die Angaben Desselben über das chemische Verhalten des Feigenweines nicht als ganz zutreffend bezeichnen. Obzwar es auch Ihm gelang, Mannitkrystalle abzuscheiden, ist doch eine quantitative Bestimmung des *Mannits* nach dem Carles'schen Verfahren ausgeschlossen.

G. E. Colby und H. L. Dyer [4]) haben zahlreiche Sorten *californischer Orangen und Citronen* untersucht sowie hierbei speciell den Gehalt an Zucker, Säure, Stickstoff, Asche und an Albuminoiden berücksichtigt.

Nach C. Mestre [5]) ist es schwer, stets gleichmäfsig zusammengesetzte *Orangenweine* herzustellen. Z. B. ist der im Januar dargestellte Wein besser als derjenige aus der April-Orange gewonnene. Orangensaft vom März 1891 enthielt (in 100 g):

---

[1]) Compt. rend. 112, 811. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 641. — [3]) Siehe voranstehenden Auszug. — [4]) University of California, Agricultur Experiment Station, Bull. Nr. 93. — [5]) Chem. Centr. 1891 b, 897.

Dichte	1,070 g
Freie Citronen- und Aepfelsäure	1,93 „
Kaliumcitrat	1,39 „
Calciumcitrat	0,25 „
Mannit und Gummi-Pectinstoffe	0,50 „
Reducirender Zucker	5,43 „
Nichtreducirender Zucker	5,39 „
Salze	0,057 „
Wasser	85,041 „

Gesammtsäure (als Schwefelsäure berechnet), Gewichtsprocente	0,776
Alkalinität der Asche (als Kaliumcarbonat berechnet)	0,428
Drehung (nach der Fällung mit Bleiacetat)	+ 20°

Der Orangenwein hatte nachstehende Zusammensetzung (Gramme im Liter):

Dichte	0,996
Alkohol	48,49
Glycerin	3,45
Extract (bei 100°)	38,05
Reducirende Glycose	2,43
Asche	5,15
Sulfate (als K_2SO_4)	0,075
Gesammt-Acidität (als H_2SO_4) (veranlafst durch Citronen- und Aepfelsäure)	7,91
Weinsteinsäure	fehlt
Reducirter Extract 38,05 — 1,43	= 36,52
Alkalinität der Asche (als K_2CO_3)	4,95
Optische Drehung	— 2,20°

A. H. Allen [1]) hat Beiträge zur *Chemie des Whisky* und verwandter Producte mitgetheilt. Er beschrieb die in England üblichen Methoden der Fabrikation dieser geistigen Getränke, theilte statistische Daten, sowie die Untersuchungsergebnisse anderer Autoren mit und kritisirte die verschiedenen Methoden der Untersuchung von geistigen Getränken auf ihren Gehalt an Fuselöl. Er bediente Sich bei Seinen Untersuchungen der Marquardt'schen Methode [2]), mit der Aenderung, dafs Er an Stelle des Chloroforms das Kohlenstofftetrachlorid verwendete. Die aus den höheren Alkoholen durch Oxydation erhaltenen Fettsäuren bestimmte Er als Baryumsalze. Er stellte an Sich Selbs

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 305. — [2]) JB. f. 1882, 1309.

Versuche mit *Amylalkohol* an, wonach Er zu dem Schlusse kam, dafs diesem Alkohol keine schädlichen Wirkungen zukommen. — In späteren ergänzenden Bemerkungen [1]) über den gleichen Gegenstand theilte Er mit, dafs man bei der Bestimmung der Ester durch Verseifung mit Alkali auch beachten müsse, dafs die Aldehyde (Furfurol) mit dem letzteren reagiren; deshalb müsse bei der Prüfung auf Ester der Alkohol mit 1 ccm Anilin und 1 ccm Phosphorsäure (1,442) versetzt sowie destillirt werden, wobei die Aldehyde sich nicht verflüchtigen, wohl aber die Ester. Bei der Oxydation mit Permanganat zur Bestimmung des Amylalkohols ist ferner zu bedenken, dafs das käufliche Präparat geringe Mengen Kaliumperchlorat enthält, und dafs bei der Destillation neben Valeriansäure auch Ueberchlorsäure entweicht. Er fand ferner, dafs die bei den Versuchen verwendeten Korke und auch Eichenholzspäne nicht unbeträchtliche Mengen Amylalkohol nebst Valeriansäure absorbiren. Hierdurch wird die reinigende Wirkung der Eichenholzfässer beim Lagern des Whisky erklärt. Bestätigt wird dies durch die Untersuchung eines „*Grog*", welcher aus alten Branntweinfässern mit Wasserdampf gewonnen wurde; derselbe enthält auf 100 Thle. Alkohol 1 Thl. höhere Alkohole. Auch das Holz scheint eine oxydirende Wirkung auf die Aldehyde auszuüben und die Essigsäure zu ätherificiren.

Aus einem längeren Berichte in Dingler's Journal über *Fortschritte in der Bierbrauerei* [2]) konnte Nachstehendes entnommen werden: A. Emmerling theilte die Resultate der *Anbauversuche mit Braugerste* in Schleswig-Holstein vom Jahre 1889 mit. — J. Kuntze ist ein neues System der *pneumatischen Mälzerei* patentirt worden. — F. Kleemann hat ein Verfahren zum *Weichen der Gerste* und dergleichen angegeben. — A. Schnell beschrieb die *Radmälzerei* und deren Betrieb. — M. Jfsleib hat Untersuchungen über die Möglichkeit, durch bessere *Ausnutzung des Hopfens* bei der Bereitung der *Würze* Ersparnisse zu erzielen, ausgeführt. Um die Verluste an Bitterstoff und

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 519. — [2]) Dingl. pol. J. 280, 164, 181; 281, 189, 211, 237.

Aroma zu verringern, soll man den Hopfen zunächst mit kaltem Wasser zur Gewinnung des Hopfenbitters ausziehen, und nach Entfernung des Auszuges den Rückstand zur Abscheidung des Hopfenaromas mit Wasserdampf destilliren. Das Destillat wie der Auszug werden dann dem Biere am Kühlschiffe zugesetzt. Der Destillationsrückstand, sammt einem braunen Hopfenauszuge, sollen jedoch der Würze beim Beginn des Kochens hinzugefügt werden. — O. Schweifsinger liefs sich ein Verfahren zur Bereitung von *Hopfenextract* patentiren. Danach wird das *Lupulin* durch Abschaben von den Hopfenhüllen getrennt und beide für sich extrahirt, die Hüllen mit Wasser, das Mehl mit Alkohol-Aether. Die Auszüge werden sodann bei niederer Temperatur eingedampft (eventuell im Vacuum) und die Rückstände nach dem Vermischen in einer Kohlensäureatmosphäre in luftdicht schliefsenden Gefäfsen aufbewahrt. — A. Bau berichtete über die scheinbare Zunahme des *Dextringehaltes während der Gährung*, sowie über die Bestimmung der *Dextrosen* und des Dextrins. Die scheinbare Zunahme des Dextringehaltes der Würze während der Gährung beruht danach auf der Anwesenheit von Dextrose oder mehrerer Zuckerarten, deren Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung gröfser ist, als jenes der Maltose; welche beim Invertiren mittelst Salzsäure Dextrose bleiben oder in solche übergeführt werden, und welche von allen Hefearten, auch von *Saccharomyces apiculatus*, vergohren werden. Auf der Benutzung der letztgenannten Hefe beruht das von Ihm angegebene Verfahren zur Ermittelung der Dextrosemengen in der Würze. Zur Bestimmung der Dextrose und des (annähernd) richtigen *Dextrin*gehaltes in Bierwürzen schlug Bau folgende Methode vor: Die Stammwürze prüft man auf ihren Extractgehalt und stellt zur Controle ihren Dextrosewerth fest. Nach dem Sterilisiren führt man dieselben Bestimmungen aus und impft den Rest (etwa 150 ccm) mit einer Reincultur von Saccharomyces apiculatus. Nach beendigter Gährung filtrirt man die Flüssigkeit klar, analysirt auf Rohmaltose und Dextrosewerth (durch Kupferreduction), sowie auf den wirklichen Extractgehalt, und berechnet den Dextrose- wie Dextringehalt der Stammwürze. — A. Zeidler lie-

ferte Beiträge zur Kenntnifs einiger *in Würze und Bier vorkommender Bacterien.* Danach wurde unter den Würzebacterien, die man früher als dem Bacterium termo zugehörig betrachtete, eine Art gefunden, welche aufserordentlich schnell abstirbt, sobald die Gährung einsetzt. Das von Lindner aus Breslauer Kretschmerbier isolirte Bacterium I ist jedenfalls identisch mit dem Bacterium aceti. Ein Bacterium II hat Zeidler aus trübem Bier isolirt, welches mit dem von Brown[1]) beschriebenen Bacterium xylinum nicht identisch ist. Bacterium I und II sind Essigsäurefermente; Bacterium I bewirkt in Bieren unter gewissen Umständen Schleimbildung, Bacterium II dagegen nicht. Geprefste Hefe wird durch diese *Essigsäurebacterien* wenig verändert. — Bergh und Jörgensen haben einen *Apparat für die Hefereinzucht* angegeben. — C. Fruwirth theilte die schwedische Art der *Beurtheilung von Braugerste* nach Punkten mit. — In der Wochenschrift für Bierbrauerei wurde ein rasches Verfahren zur Bestimmung der *Keimfähigkeit von Gerste* beschrieben, welches in dem Kochen derselben mit verdünnter Natronlauge, dem Ablösen der Spelzen und des dünnen Häutchens, sowie in der Beurtheilung des derart abgeschiedenen Keimlings besteht. — A. Herz empfahl, zur Bestimmung des *Weichegrades* eine bestimmte Menge *Gerste* in einem siebartig durchlöcherten Gefäfse einzuweichen und von Zeit zu Zeit durch Wägung die Wasseraufnahme festzustellen. — W. Windisch theilte *Analysen von Brauweizen* mit. — R. E. Free berichtete über die *Malzbereitung* unter besonderer Berücksichtigung der in England geübten Mälzerei. — J. Heron beschrieb die *Malzanalyse* unter Benutzung des Polarimeters. — Moritz hält die reducirenden, selbst bei Gegenwart von Diastase *nicht vergährbaren Bestandtheile der Würze* für *Caramel*producte des Malzes, welche auch den süfsen Geschmack von Bieren aus hochgedarrtem Malze bedingen. — Gronow hat ausführliche Untersuchungen über das *Wasserbinden durch Stärke und Treber* ausgeführt, auf welche hier indessen nur verwiesen werden kann. — Behrend[2]) hat

---

[1]) JB. f. 1886, 1885 f. — [2]) Biederm. Centr. 1891, 479; Chem. Centr. 1891 b, 208.

die *Zusammensetzung der frischen Biertreber* bei verschiedenen Bedingungen ihrer Gewinnung festgestellt. Von den eingemaischten Bestandtheilen des Malzes blieben durchschnittlich in den Trebern zurück: Trockensubstanz zu etwa $^1/_3$, Rohproteïn zu etwa $^3/_4$, Rohfett zu etwa $^4/_5$, stickstofffreie Extractstoffe zu etwa $^1/_5$, Gesammtasche zu etwa $^2/_3$, Phosphorsäure zu etwa $^2/_5$ und Kali zu etwa $^1/_{11}$ bis $^1/_{12}$. Die Analyse des Bodenteiges, auf Trockensubstanz berechnet, ergab: 9,15 Proc. Rohproteïn, 1,5 Proc. Rohfett, 84,56 Proc. stickstofffreie Extractstoffe, 2,5 Proc. Rohfaser und 2,29 Proc. Asche. Bezüglich der Details der Arbeit mufs auf das Original verwiesen werden. — W. J. Sykes hielt einen Vortrag über die *stickstoffhaltigen Bestandtheile der Gerste.* Danach finden sich in derselben vor: Albumin, Myosin, Glutencaseïn, Glutenfibrin, Gliadin, Mucedin, Albuminose, Diastase, Peptase und Amide. — R. Braungart theilte Geschichtliches über den *Hopfen* mit. — E. R. Moritz schrieb einen Aufsatz über die Umstände, welche die Art und den Gehalt an *Maltodextrinen (Amyloïnen)* [1]) *in den Würzen* [2]) beinflussen. Auf diese ausführliche Arbeit mufs hier freilich verwiesen werden; es sei nur erwähnt, dafs auch bei der Analyse von Malzwürzen und *Bieren* auf die Anwesenheit von Maltodextrinen Rücksicht zu nehmen sei. — A. Bau sowie auch Bungener und Weibel theilten *Analysen von Würzen und Bieren* mit, in welchen der Versuch gemacht wurde, Rohrzucker, Dextrose neben Maltose und Dextrin quantitativ zu bestimmen. Die Untersuchenden kommen zu dem Schlusse, dafs nicht unbeträchtliche Mengen (bis 25 Proc. des Würzeextractes) anderer Zuckerarten neben *Maltose* in der Würze enthalten sind, während Elion [3]) der Ansicht war, dafs der in der Würze vorkommende Zucker fast ausschliefslich aus Maltose bestehen müsse. — Die Beschlüsse der IV. Section „Landwirthschaftliche Industrie, Subsection C. Mälzerei“ in der Sitzung am 5. September 1890, betreffend die internationale Vereinbarung für die *Untersuchung und Werthbestimmung des Malzes*, wurden mitgetheilt. — E. Jolowetz schrieb eine Anleitung zur Aus-

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1757, 1758. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 324. — [3]) Vgl. die Abhandlung JB. f. 1890, 2595.

führung der *Malzanalyse* nach vorstehender Vereinbarung. — S. Rohn hat Tabellen zur raschen *Berechnung der Extractausbeute des Malzes* aufgestellt. — Langen und Handhausen haben ein Verfahren zur *Beluftung der Bierwürze* angegeben. — A. Jörgensen berichtete über die *Analyse der obergährigen Hefe* in Brauereien und Brennereien nach Hansen's Methode [1]). Das Ergebnifs Seiner Erfahrungen läfst sich dahin zusammenfassen, dafs die für die Analyse der Unterhefe gegebenen Regeln ohne irgend welche Abweichung auf die Oberhefe übertragen werden können. — H. Will beschrieb zwei *Hefearten*, welche abnorme Veränderungen im Bier veranlassen. Die eine derselben (ähnlich dem Saccharomyces ellipsoideus II von Hansen) beeinträchtigt den Biergeschmack und erzeugt auch Trübungen im Biere. Die zweite Hefeart verursacht ebenfalls sehr grofse Störungen im Betriebe. — H. Elion bediente sich zum Nachweise von *Antiseptica im Biere* der Hefe, beziehungsweise der Gährung. Findet in einem Biere keine Hefeentwickelung statt, so können drei Ursachen dies veranlassen: 1. das Fehlen gährungsfähigen Zuckers; 2. eine ungenügende Menge Hefenährstoffe; 3. die Beimengung antiseptischer Mittel. Tritt bei Zusatz von Zucker und Nährstoffen keine Gährung, beziehungsweise Hefeentwickelung ein, so kann nur die letzte Ursache wirksam sein. — Schrohe gab eine Literaturübersicht über die *Behandlung von Wasser und alkoholischen Getränken mit Elektricität, Ozon und Wasserstoffhyperoxyd* zur Reinigung, Conservirung und Geschmacksverbesserung.

C. Amthor [2]) bemerkte in einem Aufsatze über *Saccharomyces apiculatus* zunächst, dafs Er diesen Pilz bereits vor zwei Jahren zur Bestimmung der *Dextrose* in *Bierwürzen* empfohlen habe [3]). Weitere Versuche haben ergeben, dafs bei diesen Gährungen bis zur Erzeugung des Alkohol-Maximums fast zwei Jahre nöthig sind, weshalb die Bestimmung der Dextrose aus dem durch Saccharomyces apiculatus erzeugten Alkohol in der Praxis

---

[1]) JB. f. 1888, 2817; f. 1889, 2794. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 670. — [3]) Vgl. Amthor, JB. f. 1888, 2491 f.; A. Bau, JB. f. 1890, 2826.

der Brauerei nicht zu verwerthen ist. Auffällig ist es, dafs sich bei diesen Gährversuchen beträchtliche Säuremengen (mit überwiegender Quantität an flüchtiger Säure) gebildet haben. Es geht ferner aus den Untersuchungen hervor, dafs der Gehalt der Bierwürze an Nichtmaltosezucker viel gröfser ist, als man bisher annahm. Diese Zuckerarten vergähren, haben aber zusammen ein geringeres Reductionsvermögen als Maltose; die Reductionskraft von Dextrose und Lävulose ist aber gröfser als die der Maltose, folglich müssen vergährbare Zucker oder Dextrine vorhanden sein, deren Reductionsvermögen gleich Null (Rohrzucker) oder gering (vergährendes Dextrin) ist.

C. J. Lintner[1]) hat *im Biere und in der Würze Isomaltose* nachweisen können und diese Substanz aus diesen Materialien auch als *Osazon*[2]) abgeschieden.

B. Raymann und K. Kruis[3]) kommen in einer Abhandlung über *chemisch-biologische Studien*, welche sich mit der Vergährung von *Bierwürze* durch *Saccharomyces cerevisiae* verschiedener Arten, sowie auch *Saccharomyces mycoderma D* beschäftigt, zu folgenden Schlüssen: Das Gährproduct der Reinculturen normaler Saccharomyceten bei der in den Brauereien üblichen Temperatur ist lediglich *Aethylalkohol*, welcher letztere jahrelang im Bier verbleiben kann, sofern es bei einer niederen Temperatur ohne Luftzutritt lagert. Beim Hungern dieser Fermente werden indefs Eiweifskörper angegriffen unter Bildung von *Amiden* und *Ammoniumsalzen* organischer Säuren, während einige Dextrine selbst nach Jahren unberührt bleiben; ferner entstehen später durch Oxydationsprocesse *Valeriansäure* und *Ameisensäure*, letztere auch ohne Mikroorganismen lediglich durch chemische Processe, sowie bei erhöhter Temperatur aufserdem Spuren von Amylalkohol. An den Organismen selbst kann man zweierlei Reactionen unterscheiden, nämlich in der Substanz des eigenen Körpers dieser Organismen und in dem Medium, in welchem sie vegetiren. In letzterem finden vorwiegend zuckerspaltende, im

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 608. — [2]) JB. f. 1890, 2141; dieser JB., S. 2175. — [3]) Mitth. der Versuchsstation für Spiritusindustrie in Prag 1891, Heft 1.

Körper derselben hingegen stickstoffsynthetische Reactionen statt. Dies geschieht im normalen Zustande; im pathologischen dagegen verlaufen neben stickstoffanalytischen Vorgängen im Medium noch fettbildende Processe (Kohlenhydratanalysen) im Organismus der Fermente. Endlich wird ausgeführt, dafs die *Gährung* selbst vielleicht nichts anderes sei, als eine wechselseitige Hydratation und Dehydratation, derart, dafs durch Abspaltung und Umlagerung des Sauerstoffs eine sauerstofffreie Kette entsteht und letzterer den Kohlenstoff der organischen Verbindungen zunächst zu Aldehyden und Ketonen, sodann zu Carboxyl und endlich zu Kohlensäure oxydirt.

C. Amthor[1]) hat Versuche über die *Wirkung der spanischen Erde auf Würze und Bier* angestellt, welche zunächst ergaben, dafs Würzen und Jungbiere, denen spanische Erde zugesetzt wurde, als reife Biere weniger Stickstoff enthielten, als wenn sie keinen Zusatz erhalten hatten. Ein Zusatz von 0,1 Proc. (aber nicht von 0,5 Proc.) *Kaolin* hatte sehr vortheilhaft eingewirkt, da hierdurch das Bier sehr blank wurde, keine Einbufse im Geschmack erlitten hatte und sich in Flaschen bedeutend länger blank erhielt, als Bier ohne Zusatz. Auch konnte eine geringe Erhöhung des Vergährungsgrades beobachtet werden. Hervorzuheben ist, dafs die verwendete Erde frei von kohlensaurem Kalk sein mufs, da sonst eine Entsäuerung des Bieres eintritt.

R. Wahl und M. Henius[2]) besprachen die *Rolle der Kohlensäure im Biere*; Sie bestimmten die Mengen dieser Säure vom ersten Tage an, wo die Würze mit Hefe angestellt wird, bis zu dem Augenblicke, in welchem das Bier fertig ist. Es ergab sich, dafs die Kohlensäure während der ersten Stunden der Hauptgährung bis zu 48 Stunden langsam, dann bis zum fünften Tage rasch zunimmt, um trotz starker Verminderung der Temperatur bis gegen Ende der Hauptgährung, und zwar um 27 Proc. des höchsten Gehaltes, stetig abzunehmen. Beim Lagern in Ruhständern nahm der Kohlensäuregehalt des Bieres wieder um 70 Proc. zu; beim Behandeln desselben im Vacuum verlor das

[1]) Chemikerzeit. 1891, 1695. — [2]) Chem. Centr. 1891b, 323.

Getränk in acht Tagen 25 Proc. Kohlensäure und hatte nach dieser Zeit dieselbe Glanzreinheit erlangt, wie das Ruhebier in 75 Tagen. Beim Umfüllen auf das Spänfafs verlor dieses Ruhebier 19 Proc. Kohlensäure, während der Kohlensäuregehalt des Vacuumbieres constant blieb. Durch das Aufkräusen nahm das letztere in 12 Stunden um 35 Proc. an Kohlensäure zu, während der Gehalt hieran für das Ruhebier constant blieb. Nach dem Spunden nahm der Kohlensäuregehalt des Ruhebieres um 38 Proc., der des Vacuumbieres um 33 Proc. zu. Beim Abfüllen verlor das Ruhebier 12 Proc., das Vacuumbier 1 Proc. des Gases. Beim Ausschank endlich verlor das Ruhebier 39 Proc., das Vacuumbier 22 Proc. Kohlensäure, so dafs der Kohlensäuregehalt des Bieres im Glase zu Gunsten des Vacuumbieres ausfiel.

R. Frühling [1]) theilte folgende *Analysen braunschweigischer Biere* mit: 100 ccm Bier von 15° enthielten in Grammen:

	National-Actien-Brauerei				Actien-Brauerei Streitberg				A. Nettelbeck, Mumme-brauerei.
	Lagerbier	Pilsener	Münchener	Kulmbacher	Lagerbier	Pilsener	Löwenbier (Münchener Export)	Bockbier (n. Münch. Art)	Mumme (Doppelte Schiff-mumme, pasteurisirt)
Alkohol . . .	3,98	3,68	4,01	4,23	4,48	4,32	5,30	5,70	0
Extract . . .	5,63	5,75	6,78	7,12	5,19	4,64	6,03	7,06	54,40
Wasser . . .	90,39	90,57	89,21	88,65	90,33	91,06	88,67	87,24	45,60
Mineralbestandtheile	0,198	0,212	0,245	0,254	0,252	0,251	0,280	0,302	1,01
Phosphors. .	0,026	0,021	0,045	0,048	0,070	0,069	0,081	0,086	0,36
Eiweifsstoffe .	0,44	0,50	0,52	0,54	0,67	0,58	0,76	0,89	2,32
Maltose . . .	1,18	1,63	1,46	1,48	1,10	0,91	1,50	1,61	41,10
Dextrin . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	8,30
Spec. Gewicht bei 15° . .	1,0136	1,0152	1,0178	1,0202	1,0125	1,0099	1,0135	1,0172	1,2754

W. Kaspar [2]) hat den Unterschied zwischen *böhmischen* und *bayerischen Bieren* festzustellen versucht und zu diesem Zwecke folgende *Biere analysirt*: 1. und 2. *Kulmbacher* schwarzes Exportbier, 3. *Aicher* Exportbier, 4. Dreher's. Märzenbier,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 665. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 766.

5. *Smichover* Granatbier, 6. *Pracer* Granatbier, 7. „Schwarzes“ Bier, 8. Bayerisch Bier, 9. bis 12. schwarzes Lagerbier, 13. *Pilsener* Schankbier, 14. *Wittingauer* weifses Lagerbier, 15. *Pracer* Schankbier, 16. *Schwechater* weifses Lagerbier, 17. weifses Lagerbier, 18. weifses gewöhnliches Bier, 19. und 20. schwarzes bayerisches Bier. Die gewonnenen Resultate waren folgende:

Nummer	Scheinbarer Extract Proc.	Wirklicher Extract Proc.	Stammwürze Proc.	Scheinbarer Vergährungsgrad	Wirklicher Vergährungsgrad	Alkohol Proc.	Zucker Proc.	Milchsäure Proc.	Essigsäure Proc.	Viscosität	Zucker im Extract Proc.	Auf 1 Thl. Zucker kommt Milchsäure	Auf 100 Thle. Extract entfällt Milchsäure
1.	6,99	8,73	16,31	57,16	46,47	3,90	3,10	0,137	0,020	1,94	35,6	0,54	0,81
2.	5,74	7,80	16,56	65,35	52,87	4,62	2,20	0,142	0,028	1,69	28,0	0,51	0,84
3.	4,11	6,39	16,39	74,38	60,18	5,10	1,54	0,127	0,030	1,69	23,8	0,43	0,73
4.	4,15	5,88	13,32	68,85	55,83	3,86	1,76	0,092	0,024	1,59	29,3	0,45	0,67
5.	5,30	6,80	13,33	60,25	48,97	3,35	1,49	0,121	0,028	1,57	21,7	0,67	0,90
6.	4,79	6,39	13,29	63,99	51,91	3,58	1,90	0,092	0,008	1,59	30,1	0,51	0,67
7.	4,78	6,34	13,14	63,68	51,73	3,49	1,56	0,173	0,018	1,55	24,7	0,58	1,29
8.	4,51	6,44	13,43	64,20	52,07	3,63	1,62	0,097	0,007	1,59	25,1	0,56	0,67
9.	5,33	6,93	13,66	61,38	49,81	3,57	2,62	0,155	0,019	1,69	37,9	0,45	1,09
10.	3,61	5,20	12,13	70,27	57,13	3,25	1,02	0,096	0,021	1,61	19,6	0,52	0,74
11.	3,45	5,21	12,77	72,99	59,20	3,92	1,17	0,154	0,004	1,53	22,3	0,46	1,17
12.	4,03	5,65	12,62	68,11	55,24	3,62	1,54	0,211	0,008	1,67	27,3	0,48	1,66
13.	3,63	5,03	11,17	67,57	54,93	2,87	1,15	0,092	0,019	1,47	23,0	0,54	0,80
14.	3,19	4,86	12,08	73,61	59,74	3,72	1,34	0,099	0,018	1,50	27,7	0,41	0,74
15.	3,13	4,55	10,50	70,23	56,66	3,16	1,13	0,131	0,015	1,42	24,8	0,47	1,23
16.	3,11	5,06	13,41	76,80	62,29	4,34	1,27	0,076	0,019	1,55	—	—	—
17.	4,05	5,48	11,59	65,04	52,70	3,17	1,20	0,140	0,027	1,45	—	—	—
18.	2,48	3,98	10,49	76,43	62,12	3,33	1,54	0,137	0,020	1,36	—	—	—
19.	4,20	5,78	12,59	66,62	64,07	3,52	1,82	0,133	0,006	1,62	—	—	—
20.	3,18	4,93	12,53	74,66	60,70	3,89	1,09	0,208	0,014	1,46	—	—	—

O. Saare[1]) hat ein *Hirsebier* untersucht, wie solches die deutsch-ostafrikanischen Neger aus Hirse bereiten und mit der Bezeichnung „*Pombe*“ belegen. Der starke Bodensatz bestand aus Bruch- und Resttheilen von Hirse, vielen Stärkekörnern, Kleisterflocken, Mycelresten von Schimmelpilzen, wilden Hefen und Bacterien. Die festen Bestandtheile betrugen 1,19 Proc. 100 g Pombe enthielten:

1) Chem. Centr. 1891 a, 515.

Wasser	93,61 g
Alkohol	2,37 „
Trockensubstanz	4,02 „
Von der Trockensubstanz gelöst	2,83 „
Von der Trockensubstanz ungelöst	1,19 „
Specifisches Gewicht	1,0078.

Die Trockensubstanz bestand aus:

Stärke	0,43 g	Von der Asche gelöst	0,16 g
Zucker, als Dextrose	1,38 „	Davon ungelöst	0,02 „
Dextrin	0,23 „	Proteïn	0,28 „
Säure, als Milchsäure	0,50 „	Davon gelöst	0,10 „
Asche	0,18 „	Davon ungelöst	0,18 „

Das Bier enthielt aufserdem Salicylsäure.

Nach J. Bourigeaud [1]) enthalten getrocknete und durch rationelle Arbeit gut ausgebeutete *Biertreber* 4,50 Proc. Asche, 0,60 Proc. Fett, 38,90 Proc. Eiweifs, 11,10 Proc. Kohlenhydrate, 22,60 Proc. verzuckerbaren Zellstoff, 14 Proc. verdauliche Rohfaser und 8,30 Proc. Unbestimmtes.

J. E. Siebel [2]) untersuchte *Brauereiabfälle* auf ihren Werth *als Viehfutter*. Nachstehende auf getrocknete Producte bezogene Resultate wurden gewonnen:

	Biertreber, gemischte Maische	Biertreber, Malzmaische	Malzkeime	Gebrauchter Hopfen	Brauerhefe
Stickstofffreie Extractstoffe	41,41	45,62	49,89	43,86	28,27
Rohfaser	13,07	16,64	12,82	24,51	4,91
Proteïn	29,76	24,26	29,16	18,13	54,61
Fett	8,26	8,62	1,98	7,84	4,82
Asche	4,50	4,86	6,15	5,66	6,94
Verdauliche stickstofffreie Extractstoffe und Rohfaser	44,42	45,62	49,89	21,90	unbestimmt
Verdauliches Proteïn	25,29	20,62	25,32	5,44	„
Verdauliches Fett	6,61	6,89	1,58	5,50	„
Verdauliche Bestandtheile	76,32	73,13	76,79	32,84	„
Nährstoffprocente	82,43	78,50	81,03	69,77	88,15
Ernährungsverhältnifs	1 : 2,4	1 : 3	1 : 21	1 : 66	unbestimmt

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 514. — [2]) Daselbst.

Balland [1]) hat die Veränderungen im *Wassergehalte des Getreides und Mehles* während des Lagerns untersucht. Die verarbeiteten Substanzen entstammten der Ebene von Chéliff in Algerien. Im Allgemeinen hatten sowohl das frische Getreide als auch das Mehl aus dem letzteren den geringsten Wassergehalt. Derselbe stieg beim Lagern mitunter bis auf das Doppelte.

Zwei Aufsätze in Dingler's Journal [2]) über *Fortschritte und Neuerungen auf dem Gebiete der Fabrikation von Stärke, Dextrin, Traubenzucker* u. s. w. enthielten nur Bekanntes oder rein technisch Interessantes.

J. Berger [3]) besprach in einem Aufsatze über die *Fabrikation von Reisstärke* die Uebelstände bei der Beseitigung der Proteïnstoffe; Er empfahl, das Weichmachen von Reis durch systematisches Auslaugen mit Natronlauge unter eventueller vorhergehender oder nachfolgender Gährung vorzunehmen.

Barillé [4]) hat chemische Studien über ein neues, von Souvant angegebenes Verfahren der *Brotbereitung* ausgeführt. Dieses Verfahren besteht darin, das gewöhnliche Wasser zur Bereitung des Sauerteiges und Teiges selbst durch eine Flüssigkeit zu ersetzen, welche mittelst Kochen von Kleie (30 g pro Liter) mit Wasser erhalten wird. Diese sauer reagirende Flüssigkeit wurde untersucht. Der sich aus derselben absetzende Niederschlag enthielt Zellen von den verschiedenen Schichten der Getreidehüllen und Stärke; 1 Liter der Flüssigkeit enthielt:

Glycose	1,4634	g
Dextrin und lösliche Stärke	1,299	„
Stärke und invertirbare Cellulose	0,832	„
Trockener Extract	8,675	„
Cellulose	0,931	„
Stickstoff-Substanzen	2,277	„
Fett	0,610	„
Asche	1,050	„
Phosphorsäure	0,218	„

1) Compt. rend. 112, 969. — 2) Dingl. pol. J. 280, 60, 285. — 3) Chemikerzeit. 1891, 843. — 4) Chem. Centr. 1891 b, 394; Biederm. Centr. 1891, 561.

Brote, welche einmal nach der gewöhnlichen Methode (I) und dann nach Souvant's Verfahren (II) hergestellt waren, gaben folgende Analysenresultate:

	Wasser	Stickstoff	Asche	Acidität (H_2SO_4)	Alkoholischer Extract
I.	36,68 Proc.	14,51 Proc.	1,95 Proc.	0,863 Proc.	9,395 Proc.
II.	46,15 „	14,78 „	2,125 „	0,393 „	9,636 „

J. König[1]) untersuchte die *Früchte der Wachspalme*, welche im gerösteten Zustande in Brasilien als *Kaffeesurrogat* verwendet werden. Ihre procentische Zusammensetzung war folgende:

	Roh	Geröstet
Wasser	9,37	3,76
Rohproteïn	6,54	6,99
Reinproteïn	5,82	6,14
Fett (= Aetherextract)	10,57	14,06
Zucker + Dextrin	1,67	1,25
Stärke	2,47	5,46
Sonstige stickstofffreie Extractivstoffe	23,01	27,79
Holzfaser	44,31	38,45
Asche	2,06	2,24
Kali der Asche	0,63	0,69
Kalk der Asche	0,47	0,45
Phosphorsäure (P_2O_5) der Asche	0,41	0,43
In Wasser lösliche Stoffe	12,17	13,50
Köttstorf'sche Zahl (Milligramm KOH für 1 g)	237,4	234,1

H. Trillich[2]) hat verschiedene *Pfeffer*sorten in den einzelnen Stadien der Vermahlung *untersucht*, wonach Er zu dem Schlusse kam, dafs die Festsetzung einer Aschen- und Sandgrenzezahl für alle Pfeffersorten nicht mit den Handelssorten des Pfeffers in Uebereinstimmung steht; denn auch der Aleppy- und Penangpfeffer können ihres höheren Aschengehaltes wegen mit Singaporepfeffer nicht in gleiche Linie gestellt werden.

A. Stutzer[3]) hat die neueren *Verfahrungsweisen in der Röst-, Darr- und Trocknungsindustrie* studirt, sowie zunächst die für die Bereitung von *Cacao* und gebranntem *Kaffee* bezüglichen Verhältnisse einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Er wendete sich hierbei im Allgemeinen gegen die bisher üblichen

[1]) Chem. Centr. 1891b, 395. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 516. — [3]) Daselbst, S. 368, 600.

Zubereitungsweisen von Cacao und gebranntem Kaffee und faſste dann Seine gewonnenen Erfahrungen in folgenden Sätzen zusammen. I. Cacao: 1. Die bisherigen Röstverfahren sind mangelhaft. Die Röstdauer ist zu lang. Die Temperatur läſst während des Röstens bei den meisten der bisher im Gebrauch befindlichen Apparate nicht genau sich regeln. Für den Abzug übelriechender, brenzlicher Stoffe wird unvollkommen gesorgt. Hierdurch leidet das Aroma des Cacaos, welches sich — im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen — vorzugsweise erst dann entwickelt, nachdem die Entstehung der brenzlichen Stoffe gröſstentheils beendigt ist. 2. Die erwähnten Uebelstände fallen bei Benutzung des neuen *Doppel-Centrifugal-Röstapparates* von C. Salomon fort. 3. Der Zusatz von Potasche, Soda oder Ammoniak zum Aufschlieſsen des Cacaos ist überflüssig, wenn das Rösten seiner Bohnen mit dem neuen Apparate geschieht. Die bisher gebräuchlichen Zusätze (auch das Ammoniak) können bei der chemischen Analyse des Cacaopulvers zweifellos nachgewiesen werden. 4. Im Interesse des Publicums und der Fabrikanten liegt es, die künstliche Parfümirung des Cacaopulvers in Zukunft zu unterlassen und nur solche Waaren in den Handel zu bringen, welche das natürliche Cacaoaroma im reinen, unverfälschten Zustande enthalten. Die Anwendung künstlicher Parfüms ist unnöthig, wenn man sich des Röstofens von C. Salomon bedient, und auſserdem weder Alkalien noch Ammoniak dem Cacao hinzusetzt. 5. Der Werth der Substanz als Genuſsmittel hängt wesentlich von der Erhaltung des natürlichen Cacaoaromas ab. Die Art der Zubereitung, insbesondere die Art der Röstung der Bohnen, beeinfluſst die Entwickelung und die Erhaltung des Aromas in bedeutendem Maſse. Die Menge des physiologisch wichtigen Bestandtheiles „Theobromin“ scheint in verschiedenen Cacaosorten und bei verschiedener Verarbeitung der Cacaobohnen nur wenig zu schwanken. 6. Der Werth des Fabrikats als Nahrungsmittel wird wesentlich durch den Gehalt des Cacaopulvers an verdaulichem Eiweiſs bedingt. Sein Gehalt an *Cacaobutter* soll in der Regel nicht mehr als 30 Proc. betragen. Das verdauliche Eiweiſs kann durch eine zu hohe Rösttemperatur gröſstentheils

unverdaulich werden. Gut zubereitetes Cacaopulver besitzt das Verhältnifs der Menge der verdaulichen Eiweifsstoffe zu derjenigen der unverdaulichen stickstoffhaltigen Bestandtheile ungefähr wie 4 : 3. In vier untersuchten Proben zeigte der im Ofen von Salomon geröstete Cacao das günstigste, der holländische Cacao das ungünstigste Eiweifsverhältnifs. — II. *Kaffee:* 1. Das neue Röstverfahren von C. Salomon führt eine wesentliche Werth-erhöhung des verwendeten Rohmateriales jeder Qualität herbei. 2. Die Ergiebigkeit (Extractausbeute) des nach diesem neuen Verfahren zubereiteten Kaffees erhöht sich ohne irgend welche Zusätze. 3. Die Röstdauer ist nur $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der bisher üblichen, und demgemäfs ist auch die Leistungsfähigkeit des einzelnen neuen Röstapparates erhöht. Hierdurch ermäfsigen sich alle Betriebskosten ganz bedeutend.

P. E. Alessandri[1]) hat ein *Cacaopulver* untersucht, worin Er aufser Zucker 37,3 Proc. Cellulose, 18,2 Proc. Butter, 6,5 Proc. Asche (wovon 4,67 Proc. Calciumphosphat), 18,30 Proc. Stärke und 0,2 Proc. Theobromin gefunden.

H. Trillich[2]) hat Untersuchungen über *Malzkaffee und Kaffee-surrogate* ausgeführt. Danach besteht: Kathreiner-Kneipp's Malzkaffee, F. K. N., München, aus ganzem, vollem Gerstenmalz mit Zuckerglasur; Malzkaffee nach Pfarrer Kneipp, M. W. & C., München, aus ganzem, langem Gerstenmalz und Zuckerglasur; Bester Malzkaffee, J. L., Mainz, aus $^1/_2$ Gerstenmalz und $^1/_2$ ganzer Gerste mit Zuckerglasur; Kneipp's Malzkaffee nach System Kathreiner, H., Münster i. W., aus $^3/_4$ ganzem Gerstenmalz und $^1/_4$ ganzer Gerste mit Zuckerglasur; Malzkaffee II, F. K. N., München, aus ganzem Gerstenfarbmalz mit Zuckerglasur; gebranntes feinstes Malz, J. P. N., München, aus ganzem Gerstenfarbmalz mit Zuckerglasur; feinster gebrannter Malzkaffee nach System Pfarrer Kneipp, A. B., Fettnang, aus ganzem Gerstenfarbmalz ohne Glasur; Victoria - Gersten - Malzkaffee, B. & Co., Koblenz, aus ganzem, zum Theil verbranntem Gerstenmalz

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 20, 410 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 540.

mit Zuckerglasur; Gesundheits-Malzkaffee, A. H., Freilassing, aus ganzem Gerstenfarbmalz ohne Glasur; Präparirter Malzkaffee, E. S., Heilbronn, aus ganzem Malz mit einer schwarzen, cichorienartig riechenden Ueberzugmasse; Malzkaffee, G. G., Ludwigshafen, aus ganzem Gerstenfarbmalz mit Zuckerglasur; Fruchtkaffee, J. B., Köln, aus zur Hälfte verbranntem, ganzem Gerstenfarbmalz mit Zuckerglasur; Malzkaffee in ganzen Körnern, G. R., Regensburg, aus gewöhnlichem Gerstenfarbmalz mit Zuckerglasur; Malzkaffee nach Pfarrer Kneipp, A. F., Mainz, aus gewöhnlichem Gerstenfarbmalz mit Zuckerglasur; Gerstenkaffee, F. K. N., München, aus voller, ganzer Gerste mit Zuckerglasur; Gerstenkaffee J. G. H., Wien, aus geschälter, ganzer Gerste ohne Glasur; Kornkaffee, F. K. N., München, aus ganzem Roggen ohne Glasur; Deutscher Perlkaffee, F. E., Rösselsheim, aus vollem, ganzem Weizen; Pfarrer Kneipp's Malzkaffee, A. W. & Co., Solothurn, aus ganzem Weizenmalz ohne Glasur; Bischoff's Malzkaffee, H. & B., Hamburg, aus Weizenmalz; Deutscher Malzkaffee, G. C. B., Altona, aus Cerealien, Cichorien und Leguminosen; Regensburger Malzkaffee, G. R., Regensburg, aus Gerstenmalz; Erfurter Gesundheits-Malzkaffee, F. & Co., Erfurt, aus Cerealienmehl (Gerste?); Kaffee in Büchsen, das Billigste der Welt, der Firma L. & S. in München, aus mit frischem, gemahlenem Kaffee aufgefrischtem, parfümirtem Kaffeesatz; *Kolakaffee* aus Cichorien, Weizen und Leguminosen; zweimal preisgekrönter Orientalischer *Dattelkaffee* aus Weizen, Cichorie, Rüben, Feigenkaffee und etwas Kaffee (Kaffeeabsud?); Homöopathischer Gesundheitskaffee, von E. S. in Heilbronn, aus Cichorien, Weizen und Cacaoschalen; Bavariakaffee, von G. N. in Würzburg, aus Rüben, Feigen, Roggen und Leguminosen (Lupinen); Hygienischer *Nährkaffee* nach Dr. Bielfinger, von F. L. in Stuttgart, aus Cerealien- und Eichelkaffee; Kneipp's *Gesundheitskaffee*, Bregenz, aus Cerealien- und Eichelkaffee; Kneipp'scher Gesundheitskaffee, von F. K. N. in München, zur Hälfte aus echtem Kaffee, zur Hälfte aus Cerealienkaffee. Zum Schlusse wendete sich Trillich gegen einige Schlufsfolgerungen von Kornauth[1]), worauf sich

[1]) JB. f. 1890, 2549, 2836, 2837.

zwischen Letzterem[1]) und Trillich[2]) eine Discussion entspann, zu der auch C. Thiel[3]) eine Berichtigung schrieb.

L. Jammes[4]) hat in Frankreich in den Handel gebrachte *künstliche, gebrannte Kaffeebohnen* untersucht. Dieselben bestanden aus pulverisirten Eicheln und Getreidemehl.

M. Mansfeld[5]) untersuchte *Armeeconserven.* Ein *Fleischzwieback A* wurde aus 43,18 kg Weizenmehl, 47,32 kg rohem Fleisch, 2,96 kg Speckfett, 0,60 kg Salz, 0,06 kg Kümmel, 1,18 kg Bierhefe und 4,70 kg Wasser dargestellt; ein *Suppenfleischzwieback B* wurde gebacken aus: 51,42 kg Weizenmehl, 26,72 kg gekochtem Fleisch, 3,82 kg Schweinefett, 0,71 kg Salz, 0,31 kg Fleischextract, 4,77 kg Zwiebeln, gelben Rüben, Zeller und Petersilie, 0,02 kg Majoran, 0,04 kg Pfeffer, 12,19 kg Bierhefe, Wasser und Fleischsuppe. Die Analysen ergaben:

	Wasser	Asche	Proteïn	Fett	Stärke
A . . .	7,87	2,27	24,06	8,83	49,54
B . . .	6,83	1,99	20,19	10,22	52,06

	Cellulose	Stickstofffreie Extractstoffe	Kochsalz in der Asche	Ranzidität des Fettes
A . . .	0,56	6,87	0,77	0,76
B . . .	0,72	7,99	0,76	0,75

Die Vertheilung der Nährstoffe in der Trockensubstanz war:

	Verdauliches Eiweifs	Fett	Kohlenhydrate
A	23,25	9,58	53,77
B	18,17	10,97	55,88

Die Vertheilung des Stickstoffs war in der ursprünglichen Substanz:

	Verdauliches Eiweifs	Unverdauliches Nucleïn	Lösliche Stickstoffverbindungen	Summe
A . . .	21,32	0,62	2,09	24,03
B . . .	16,93	1,86	1,39	20,18

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 645. — [2]) Daselbst, S. 719. — [3]) Daselbst, S. 644. — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 935. — [5]) Daselbst 1891 b, 73.

Heizung und Beleuchtung.

L. Archbutt und R. M. Deeley[1]) veröffentlichten Versuche der *Reinigung von hartem Wasser* zum Gebrauche in Locomotivkesseln. Dasselbe wurde mit den berechneten Mengen Kalkmilch und Soda gereinigt, sowie aufserdem zur rascheren Klärung mit Aluminiumsulfat und Eisenvitriol versetzt. Das gereinigte Wasser setzte im Kessel keinen Stein ab, löste sogar den vorhandenen Stein auf, ergab jedoch den Uebelstand, dafs es in den Dampfinjectoren und in den Zuleitungsröhren einen aus 11 Proc. Kieselsäure, 43 Proc. Calciumcarbonat, 25 Proc. Magnesiahydrat, 11 Proc. Wasser und 10 Proc. anderer Bestandtheile bestehenden Absatz lieferte. Versuche zeigten, dafs überschüssiges Calciumcarbonat etwas Magnesiahydrat in Lösung zu halten im Stande ist, und dafs in diesem Falle auch das Calciumcarbonat so fein zertheilt ist, dafs es sich nur äufserst langsam zu Boden setzt und sich auch nicht abfiltriren läfst. Der Uebelstand wurde sofort gehoben, als Sie durch das gereinigte Wasser vor der Verwendung kohlensäurehaltige Luft (Verbrennungsgase) leiteten. So gereinigtes Wasser setzt keinen Kesselstein ab und ist zum Gerben, Waschen und Färben verwendbar.

G. A. Koenig[2]) berichtete über die *Zusammensetzung von Kesselstein und* des *Grundwassers* von Galveston in Texas. Das dort erbohrte Grundwasser enthielt in 1 000 000 Thln.: 29,9 Kieselsäure, 3,5 Eisenoxyd, 1,5 Thonerde, 132,8 Kalk, 197,6 Magnesiumchlorid, 5489,3 Chlornatrium und 1,99 Schwefelsäure. Es wurde festgestellt, dafs dieses Wasser nicht als filtrirtes Seewasser anzusehen sei. Bei der Verwendung in Kesseln zerstörte dasselbe die Wandungen sehr rasch; in Folge dessen wurde für dessen Reinigung das Trinatriumphosphat vorgeschlagen, obwohl die Reinigung mit Natriumcarbonat empfehlenswerther gewesen wäre. Der gebildete Kesselstein vor (*A*) und nach der Behandlung mit Trinatriumphosphat (*B*) besafs nachstehende Zusammensetzung:

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 511. — [2]) Proceedings of the Chemical Section of the Franklin Institute, J. F. I. August 1891.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	CaO	MgO	CO_2	H_2O
A . . .	11,86	2,80	0,30	0,10	9,20	43,74	8,86	23,14
B . . .	18,76	2,40	0,66	0,58	7,64	40,28	9,72	19,96

A. Goldberg[1]) empfahl das *p-Mononitrophenolnatrium als Indicator bei* Anwendung von Chlormagnesium enthaltenden *Dampfkesselspeisewässern*, hauptsächlichst zur Controle des gereinigten Wassers im Kessel selbst.

J. de Mollins[2]) empfahl in einer Studie über die *Functionirung der Dampfkessel*, die Reinigung des *Kesselspeisewassers* mit Kalk und Soda, die Prüfung der Fähigkeit des Wassers, *Kesselstein* abzusetzen, durch vergleichendes Einkochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers, und endlich die Prüfung, ob der Dampf Kesselwasser mitführt, durch Bestimmung der Chloride im Condensationswasser und im Kesselwasser vorzunehmen.

A. Christ[3]) untersuchte einen *Kesselstein*, der sich in einem Cornwallkessel abgelagert hatte. Derselbe enthielt 22,62 Proc. Fettsäuren, 23,84 Proc. Neutralfett, 5,52 Proc. chemisch gebundenes Wasser, anderweitige organische Substanzen und Kohlensäure, sowie anorganische Körper in Procenten:

CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	PbO	CuO	SiO_2	SO_3	H_2O
11,09	9,79	5,60	1,10	0,98	Spur	16,00	1,71	2,69

V. B. Lewes[4]) hat Untersuchungen über die Ursachen und Verhütung der gefährlichen organischen, öligen *Dampfkesselabsätze* ausgeführt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt. Die Mittel zur Verhütung dieser Absätze sind: I. Filtration des Condensationswassers durch eine Coakscolonne; II. freier Gebrauch der Schaumhähne; III. der Gebrauch von Wasser von beträchtlicher Dichte gegenüber der Verwendung von süfsem Wasser; IV. die Benutzung der reinen, schlüpfrigen Mineralöle in der möglichst geringen Quantität.

T. T. P. Bruce Warren[5]) stellte Berechnungen zur *Werthbestimmung der Kohlen für den Gebrauch von Dampfkesseln* an, bei welchen der Werth aus der Verdampfkraft bestimmt wurde.

---

1) Chemikerzeit. 1891, 31. — 2) Monit. scientif. [4] 5, 16. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 77. — 4) Chem. News 63, 181. — 5) Daselbst 64, 299.

Die Menge des von einem Brennmaterial in einer gegebenen Zeit verdampften *Wassers* läfst sich aus dem Chlorgehalt des letzteren zu Anfang und am Ende der Versuchsperiode bestimmen. Auch die Dichte des Wassers giebt Anhaltspunkte hierfür, jedoch nicht in so verläfslicher Weise.

H. Bunte [1]) hielt einen interessanten Vortrag über die *Werthbestimmung der Kohle.* Aus demselben ist zunächst hervorzuheben, dafs Er diesbezügliche calorimetrische Versuche mit den Apparaten von F. Fischer und von Berthelot-Alexejew ausführte, welche ergaben, dafs die *Verbrennungswärme* der Kohlen mit der chemischen Zusammensetzung in unmittelbarem Zusammenhange steht, und mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit aus der Elementarzusammensetzung einer Durchschnittsprobe berechnet werden kann [2]). Ferner betonte Bunte die Wichtigkeit der besten Ausnutzung der Brennstoffe durch Regulirung der Luftzufuhr, wie es sich in dem Verhältnifs der Kohlensäure der Rauchgase zur Wärmeausnutzung kundgiebt.

P. Bateson [3]) schlug vor, zur *Reinigung der Kohle* das geförderte Material einem Zerkleinerungs- und Waschprocefs zu unterwerfen.

V. B. Lewes [4]) schrieb eine Abhandlung über die *spontane Entzündlichkeit der Kohle*, in welcher Er sich gegen die herrschende Ansicht wendete, dafs die Selbstentzündung von jener durch den Gehalt an Pyrit bedingt sei. Seinen Untersuchungen zufolge liegt die Ursache der Selbstentzündlichkeit der Kohle in deren Gehalt an Kohlenwasserstoffen und in ihrer Oberflächenabsorption für Gase, insbesondere für Sauerstoff.

B. Terne [5]) schrieb eine Abhandlung über die *Verwerthung der Nebenproducte* (insbesondere des Ammoniaks) in der *Coaksindustrie.*

---

[1]) Dingl. pol. J. 280, 63, 89, 136; Chem. Centr. 1891a, 474, 1007. — [2]) Vgl. Fischer, JB. f. 1879, 90 und f. 1885, 2165; Alexejew, JB. f. 1886, 223; Scheurer-Kestner und C. Meunier, JB. f. 1869, 1122; Bunte, JB. f. 1881, 1158. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 984. — [4]) Chem. News 64, 155; Monit. scientif. [4] 5, 46. — [5]) Proceedings of the Chemical Section of the Franklin Institute, J. F. I., November 1891.

R. Holtzwart und E. v. Meyer [1]) haben eingehende Untersuchungen über die Ursachen von *Explosionen in Braunkohlen-Briquettefabriken* ausgeführt, wobei Sie zu dem Schlusse kamen, dafs ohne vorausgehenden Brand keine Explosionen stattfinden können. Die Explosion beginnt mit einer zunächst geringfügigen Entflammung von Kohlenstaub, welche den Charakter einer Explosion annimmt, wenn sie reichliche Nahrung findet in Folge der feinen, sich über weite Strecken ausdehnenden und bewegten Staubmassen, sowie durch freien Zutritt atmosphärischer Luft. Diese nun den Effect einer Explosion annehmende Entflammung kann jedoch auch Ursache der Erzeugung brennbarer Gase sein, welche, mit Luft und den glühenden Kohlentheilchen in Berührung gebracht, heftig explodiren. — In einer Nachschrift bemerkte E. v. Meyer, dafs je kürzer und einfacher der Weg von den Darrvorrichtungen zu dem Sammelraum ist, desto geringer die Gefahr sei.

P. Lochtin [2]) hat Untersuchungen über die *Zusammensetzung des Rauches* ausgeführt und sich insbesondere mit der Ermittelung der Beschaffenheit und Zusammensetzung der festen Bestandtheile desselben (von Rufs) bei Verwendung von verschiedenem Heizmaterial beschäftigt. Diesen Untersuchungen zufolge ist die Ursache der Rauchbildung bei gut geleiteten Feuerungen in der Flüchtigkeit, insbesondere der leicht schmelzbaren Aschenbestandtheile, die mit den Destillationsproducten des Brennstoffes entweichen, zu suchen. Die letzteren verbrennen unterwegs nur unvollständig, weil die Aschenbestandtheile wahrscheinlich eine geschmolzene Hülle um die verkohlte Substanz bilden. Die Ursache davon, dafs der Rauch besonders stark in der ersten Zeit nach dem Aufwerfen neuer Schichten Brennstoffes in die Feuerung sich entwickelt, liegt in der gleichzeitigen Verdampfung von Feuchtigkeit und Asche mit den trockenen Destillationsproducten des Feuerungsmateriales. Demnach ist die Rauchbildung bei den bestgeleiteten Feuerungen unumgänglich, wenn nur das Brennmaterial Asche enthält. Ebenso ist es unmöglich,

---

[1]) Dingl. pol. J. 280, 185, 237. — [2]) Daselbst, S. 162.

auf dem Wege der sogenannten vollständigen Verbrennung die Rauchbildung zu verhüten. Endlich mufs mit den Aschenbestandtheilen im Rauche immer ein kleiner Theil des Brennmateriales verloren gehen.

F. J. Rovan [1]) beschrieb ausführlich die *physikalischen Bedingungen bei der Destillation aus Thonretorten* unter Rücksichtnahme auf verschiedene Retortenöfen.

E. J. Mills und T. O. Memillan [2]) lieferten Beiträge zur Kenntnifs der *destructiven Destillation.* Sie haben eine ungefähr der Formel $C_{18}H_{12}O$ entsprechende schottische, bituminöse *Kohle* bei niedrigerer und bei höherer Temperatur der trockenen Destillation unterworfen. Die hier bei niedrigerer Temperatur eingetretene Zersetzung läfst sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



$$28\,C_{18}H_{12}O = \underset{\text{Coaks}}{C_{444}H_{123}} + \underset{\text{Theer}}{C_{80}H_{76}O_9} + \underset{\text{Gas}}{C_{30}H_{105}O_3} + 16\,H_2O.$$

Die Zersetzung bei höherer Temperatur konnte durch nachstehende Gleichung veranschaulicht werden:



$$30\,C_{18}H_{12}O = \underset{\text{Coaks}}{C_{450}H_{28}} + \underset{\text{Theer}}{C_{30}H_{40}O_4} + \underset{\text{Gas}}{2\,C_{30}H_{130}O_5} + 16\,H_2O.$$

Bei der niedrigeren Temperatur werden $^9/_{10}$ des Kohlenstoffs, bei der höheren $^5/_6$ in Coaks verwandelt. Der bei niedrigerer Temperatur erhaltene Theer ist stärker oxydirt, als der bei hoher Temperatur gewonnene; bezüglich des Gases ist jedoch das Gegentheil der Fall. Auf die aufgestellten speculativen Berechnungen des Originals mufs verwiesen werden.

Ein mit „Common Sense" unterfertigter Autor [3]) wendete sich in beifsender Kritik gegen die von Mills [4]) in dessen Arbeit über *„Destructive Destillation"* ausgeführten Ansichten wie Berechnungen und bezeichnete dieselben als einen *Fall von Metachemie.*

Aus mehreren Berichten in Dingler's Journal [5]) über *Neuerungen*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 436. — [2]) Daselbst, S. 525. — [3]) Chem. News 64, 59 (Corresp.). — [4]) Siehe voranstehenden Auszug. — [5]) Dingl. pol. J. 279, 64, 94, 116; 280, 277; 281, 65; 282, 161.

in der Gasindustrie konnte Nachstehendes entnommen werden. — E. Schilling jun. stellte Versuche über die *Maximalaufnahmefähigkeit von Gasreinigungsmassen an*, aus welchen hervorging, dafs das Maximalaufnahmevermögen in keinem Falle der theoretischen Schwefelaufnahme gleichkommt, sowie dafs zwischen Eisengehalt und Schwefelabscheidung kein bestimmtes Verhältnifs zu finden ist. Auch studirte Er den Einflufs des Druckwiderstandes auf die Verwendung von Reinigungsmassen. — W. Leybold[1]) hat Versuche über das *Cyan in der Gasfabrikation* gemacht. Die Vertheilung von Cyan, Ammoniak und Schwefelwasserstoff im *Leuchtgase*, resp. deren Absorption ergiebt sich aus folgender Tabelle:

	Gramme Cyanwasserstoff in 100 cbm Gas	Gramme Ammoniak in 100 cbm Gas	Schwefelwasserstoff im Gase Vol.-Proc.
Aus der Vorlage . . .	265,9	396,6	1,38
Nach der Kühlung . .	255,9	325,7	1,10
„ dem Scrubber . .	251,6	3,8	1,05
„ „ 1. Reiniger .	131,7	Spur	Spur
„ „ 2. „ .	83,3		—
„ „ 3. „ .	61,6		—
Im Behältergas	41,2	Spur	—

Weitere Versuche zeigten, dafs für die Erhöhung des Berlinerblaugehaltes und damit des Werthes alter Massen die günstigste Reaction die neutrale ist. Ammoniak und fixes Alkali erniedrigt den Berlinerblaugehalt und bildet Rhodan. Verschiedene ausgebrauchte Gasreinigungsmassen enthielten:

	Alte Lux-Masse	Dauber-Masse	Dauber-Masse	Schröder und Stadelmann	Mattoni-Masse	Gutes Basenerz
Wasser	26,52	24,72	29,84	16,48	26,36	26,00
Schwefel	29,95	27,82	29,58	28,48	28,26	25,04
Berlinerblau	2,27	2,70	4,86	4,26	5,40	10,32
Rhodanammonium	3,78	8,06	7,19	6,58	2,41	2,24
Ammoniak	1,66	2,82	1,01	2,84	0,41	0,38

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 70.

— R. Gasch hat den von Mahla[1]) entdeckten *violetten Farbstoff aus* alten *Gasreinigungsmassen* auch erhalten, indem Er Gas zwischen den Reinigern und dem Gasbehältereingang entnahm, durch alkalische Eisenoxydullösung sog, in der filtrirten, angesäuerten Lösung mit Zinksulfat oder Eisensulfat das Ferrocyan fällte und nach dem Filtriren die Lösung mit Eisenchlorid versetzte. — W. Leybold besprach die *Füllung von Gasmessern mit Chlormagnesium.* Diese Füllung ist nur für Gasanstalten zu empfehlen, welche gute Ammoniakreinigung besitzen. — S. Schiele theilte den Bericht der Lichtmeſscommission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern mit, betreffend den Ersatz der Kerzen durch die v. Hefener-Alteneck'sche *Amylacetatlampe* (nunmehr „*Hefnerlicht*" zu nennen). Aus allen Messungen ergab sich:

1 Vereinskerze	= 1,223	Hefnerlampe
0,818 „	= 1	„
1 englische Kerze . . .	= 1,129	„
0,886 „ „ . . .	= 1	„

— R. Gasch wendete Seine Methode zur *Ferrocyanbestimmung*[2]) nunmehr auch auf die *Cyanbestimmung im Leuchtgase* an, indem Er das Gas durch erwärmte Woulff'sche Flaschen, welche mit Eisenvitriol und Natronlauge gefüllt waren, leitete, dann die Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volum brachte und hierauf in denselben Ferrocyan, Carbonylferrocyan und Rhodan bestimmte. Hierbei wird der Schwefel mit kohlensaurem Blei entfernt und auch das Volumen von Theer und des Eisenniederschlages in Rechnung gebracht. Auch im Gaswasser lassen sich nach dieser Methode Cyan, Ferrocyan und Rhodan bestimmen. — Das Verfahren zur Herstellung von *Chlorammonium* aus den Nebenproducten (Ammoniakwässer) der Gasfabrikation (mittelst Eisenchlorid und Chlorcalcium) von Dubosc und Henzey[3]) wurde ausführlich besprochen. — A. Lévy beschrieb mit *Gasbeleuchtung* verbundene *Lüftungsanlagen.* — Coquillion und J. Henrivaux studirten die *Umsetzung von Kohlenwasserstoffen* in Gegenwart

[1]) Vgl. JB. f. 1890, 2896. — [2]) Daselbst, S. 2476 f., 2845. — [3]) Daselbst, S. 2685 f.

von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur. Sie fanden zunächst, dafs durch einen hellrothglühenden Platin- oder Palladiumdraht, bei Gegenwart von Wasserdampf, die Reaction $C_2H_4 + 2H_2O = 2CO + 4H_2$ vollständig vor sich geht. Bei Versuchen, diese Umsetzung im Porcellanrohre des Verbrennungsofens vorzunehmen, zeigte es sich, dafs mit steigender Temperatur die Kohlensäurebildung zunimmt. — H. Veevers gab einen historischen Rückblick auf die *Fabrikation von Ammoniumsulfat*. — G. Wagner und Märcker haben *Düngungsversuche mit Ammoniaksalzen* ausgeführt, welche ergaben, dafs der in Ammoniakform gegebene Stickstoff durchschnittlich einen geringeren Ertrag lieferte, als der in Form von Chilisalpeter gegebene. Beidüngung von Kalk erhöht jedoch die Wirkung für Ammoniumsulfat bei Gerste, Hafer und Zuckerrüben. Weitere Versuche zeigten, dafs Kalk die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak beschleunigt. Für alkalibedürftige Pflanzen, wie Gerste, Kartoffeln und Rüben, eignet sich ein Zusatz von Steinsalz oder Kaïnit zur Ammoniakdüngung. — Im Jahresbericht der königl. preufsischen Gewerberäthe für 1888 wurden zwei Fälle von grofsen *Kohlenstaubexplosionen* in Briquettefabriken beschrieben. — L. Diehl bestimmte die *Lichtentwickelung und Wärmeausstrahlung verschiedener Intensivbrenner*. — F. H. Shelton hielt einen Vortrag über *Wassergas zur Beleuchtung* sonst und jetzt, in welchem Er im Wesentlichen die zu diesem Zwecke im Gebrauch befindlichen *Apparate* beschrieb. — M. H. Fontaine berichtete über die *Beleuchtung von Paris*. — H. Bunte untersuchte den *Einflufs der Luftveränderung auf die Leuchtkraft der Flammen*. Aus allen Versuchen ergab sich, dafs die durch den Kohlensäuregehalt ausgedrückte Verschlechterung der Luft mittelst der Verbrennungsproducte des Gases die Leuchtkraft der Flammen am empfindlichsten beeinflufst; demnächst folgt die Verminderung des Sauerstoffgehaltes durch Wasserstoffverbrennung und weiter zeigt sich, dafs erheblich gröfsere Mengen Kohlensäure der Luft direct zugeführt werden können, ehe die Leuchtkraft der Flammen wesentlich geschädigt wird. Fafst man die der Luft beigefügten Gase nur als Verdünnungsmittel, d. h. als wirkungslos, auf, so zeigt es sich

deutlich, dafs jedem der Verdünnungsmittel ein besonderer Einflufs zukommt, und zwar ist dieser bei gleichem Sauerstoffgehalt am gröfsten durch zugesetzte Kohlensäure, geringer durch Verbrennung von Leuchtgas und am geringsten durch diejenige von Wasserstoff. — Brookmann[1]) hat Versuche über den Einflufs der *Kohlensäure auf Licht und Leben* ausgeführt, auf welche hier nur verwiesen werden kann. — D. Coglievina brachte vergleichende Versuche über den *Nutzeffect von Steinkohlen- und Wassergas*, bei verschiedenen Kochapparaten geprüft. Nimmt man den theoretischen Heizeffect von 1 cbm Steinkohlengas zu 5150 C und von 1 cbm Wassergas zu 2813 C an, so ergeben sich im Mittel die Nutzeffecte zu 43,13 Proc., resp. 36,25 Proc. — A. Voller empfahl beim *Photometriren mit der Amylacetatlampe*, stets das zu verwendende Amylacetat auf seine Reinheit zu prüfen. — F. v. Hefner-Alteneck untersuchte das Verhalten von *verunreinigendem Brennstoff in der Amylacetatlampe*. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Zusammensetzung	Amylacetat 80 Gew.-Proc. Fuselöl 20 " "	Amylacetat 98 Gew.-Proc. Diamylen 2 " "	Amylacetat 91 Gew.-Proc. Alkohol 5 " " Ricinusöl 4 " "	Amylacetat 80 Gew.-Proc. Isobutylacetat 10 " " Amylalkohol 10 " "	Amylalkohol 50 Gew.-Proc. Alkohol 50 " "	Amylacetat, rein
Specifisches Gewicht bei 15°	0,8645	0,8725	0,8745	0,869	0,8408	0,8735
Siedepunkt mit Rückflufskühler	106,5°	139,5°	120°	133°	81°	139,5°
Consum, ½ Stunde nach dem Anzünden, Gramme	4,98	4,62	4,94	4,64	6,46	4,659
Abweichung vom normalen Consum, Proc.	+ 6,9	— 0,8	+ 6,0	— 0,4	+ 39	—
Abweichung von der Leuchtkraft, Proc.	— 2	—	unsicher	+ 0,4	— 40	—

E. Baumert untersuchte ein graubraunes Pulver, welches die *Verstopfung eines Gasmessers* veranlafst hatte. Dieses Pulver

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 266.

bestand aus 12,6 Proc. in Aether löslichen Stoffen (Kohlenwasserstoffen), 5,6 Proc. in Schwefelkohlenstoff löslichen Substanzen (Schwefel), 36,5 Proc. Ammonium- und Cyanverbindungen, sowie 45,3 Proc. Mineralsubstanzen. Letztere bestanden aus 29,60 Proc. Eisenoxyd, 6,57 Proc. Sand, 1,63 Proc. gebundener Schwefelsäure, 3,60 Proc. Bleioxyd, 3,70 Proc. Zinnoxyd und 0,20 Proc. Kupferoxyd. — S. Buch berichtete über die *Untersuchung der Standardwäscher* auf dem Gaswerke in Elberfeld, und v. Corswant über die *Vergasung von Fleisch.*

G. Krämer[1]) besprach den von Carr verbesserten Dinsmore-*Procefs*[2]) *der Leuchtgasbereitung*, welcher darauf beruht, dafs das rohe Gas und die gesammten Destillationsproducte der Steinkohle, einschliefslich Theer und Ammoniakwasser, zunächst eine im gleichen Feuer liegende leere Retorte zu passiren haben, in welcher sie überhitzt werden, ehe sie den Reinigungsapparaten zugeführt werden. An der Hand theoretischer Erörterungen wies Er nach, dafs dieser Procefs zwar durch die heifsere Vergasung der Steinkohle die Vortheile einer vermehrten Gasproduction bietet, dafs dieselbe aber nur auf Kosten des im Leuchtgase enthaltenen Gemenges von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen geschehen kann, welche letztere umgekehrt möglichst darin zu erhalten sind, weil sie die Löslichkeit der die Leuchtkraft erheblich vermehrenden flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe bedingen. Schliefslich widerlegte Er noch die Angaben von Smith und Anderen[3]), nach welchen sich aus 2 Mol. *Kresol* und 1 Mol. *Phenol* bei der Vergasung 1 Mol. Anthracen, 1 Mol. Benzol und 3 Mol. Wasser bilden sollen; Versuche im Grofsen zeigten, dafs kaum 10 Proc. des Kresols in diesem Sinne umgewandelt wurden.

Mills[4]) stellte Berechnungen über die Mengen der in mit Bimsstein gefüllten Scrubbern aus dem *Kohlengas* zurückgehaltenen *schweren Oele* an.

F. Fischer[5]) bezeichnete das durch Mischen von *Wasser-*

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 1101. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2820. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 2170; f. 1889, 2815. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 527. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 693.

gas mit dem beim sogenannten Heifsblasen erhaltenen Generatorgas als *Mischgas*, welcher Ausdruck bezeichnender ist als *Dowsongas* [1]). Ein solches Mischgas enthielt 7,2 Proc. Kohlensäure, 26,8 Proc. Kohlenoxyd, 0,6 Proc. Methan, 18,4 Proc. Wasserstoff und 47,0 Proc. Stickstoff; dasselbe war aus englischem *Anthracit* gewonnen. Dieses Gas eignet sich besonders zur Benutzung in Gaskraftmaschinen, wobei die Auspuffgase der Maschine auch für Heizzwecke beachtenswerth sind. Auch Er theilte einen *Apparat* zur Untersuchung derartiger Gase mit.

Derselbe [2]) besprach die *Untersuchung von Generatorgas und Mischgas*, sowie einen *Apparat von Dowson*. Er beschrieb ferner die Herstellung des *Heizgases* in dem Kupferwerke der Société industrielle des metaux in St. Denis und die von diesem Gase ausgeführten fehlerhaften Analysen. — A. Lencauchez [3]) theilte daraufhin mit, dafs sich in den Zahlen für die Gase ein Satzfehler eingeschlichen hatte, und dafs die richtige Zusammensetzung des erzeugten Gases (I. aus Gascoaks, II. aus einem Gemisch von magerer und fetter Kohle) folgende ist:

	I.	II.
Kohlensäure	3,77	0,45
Kohlenoxyd	21,16	25,84
Aethylen	1,38	0,57
Methan	1,10	3,85
Wasserstoff	10,83	6,88
Stickstoff	61,36	62,41

Die in den Generatoren zu Sandvik (Schweden) benutzte schottische Kohle enthielt: 32,86 Proc. flüchtige Stoffe, 56,66 Kohlenstoff, 1,87 Asche, 0,41 Schwefel und 8,20 Wasser. Das damit erzeugte Gas enthielt: 3,42 Kohlensäure, 26,65 Kohlenoxyd, 4,86 Methan, 0,27 Aethylen, 11,00 Wasserstoff und 53,80 Stickstoff.

V. B. Lewes [4]) schrieb eine längere, sehr interessante Abhandlung über *Leuchtgase*, welche jedoch keinen kurzen Auszug gestattet. Es sei hier nur hervorgehoben, dafs Er die Bunsensche Leuchtgasanalyse nicht für vollkommen ansieht, da in der-

[1]) JB. f. 1889, 2822. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 619. — [3]) Daselbst, S. 721. — [4]) Chem. News 63, 3, 15, 32, 40, 63.

selben die höheren Paraffine (Aethan) als leuchtende Bestandtheile bei der Absorption nicht in Rechnung gezogen werden, sowie dafs alle leuchtenden Gasflammen an die umgebende Atmosphäre auch unvollkommen verbrannte Gase, wie Kohlenoxyd, Grubengas, Wasserstoff und Acetylen, abgeben.

F. Fischer[1]) beschrieb einen von Ihm erfundenen *Apparat zur raschen Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff in Gasen* (Verbrennungsgasen in Feuerungsanlagen).

Derselbe[2]) hat in einer Mittheilung über den *Einflufs der Beleuchtung auf die Zimmerluft* die von E. Cramer[3]) gegen Seine Berechnungen und Versuche[4]) gemachten Einwürfe einer eingehenden Kritik unterzogen.

W. Mackean[5]) besprach das *Gasglühlicht* nach dem System Auer v. Welsbach[6]). Der Leuchtkörper bei diesem Lichte wird durch Tränken eines Baumwollgewebes mit den Lösungen der Nitrate von Zirkon, Lanthan, Thorium, Didym, Niob, Erbium u. a. und darauf folgendes Glühen erhalten. Weifses Licht erzeugen Mischungen von Zirkon, Lanthan und Thorium, oder Zirkon und Lanthan, oder Yttrium und Thorium; gelbes Licht geben Mischungen von Lanthan, Thorium, Zirkon und Cerium, oder Zirkon, Lanthan und Cerium; oranges Licht liefern Mischungen von Lanthan, Thorium, Zirkon und Didym, oder Lanthan, Thorium und Niob; grünes Licht endlich erzeugt eine Mischung von Thorium, Lanthan und Erbium. Die höchste Leuchtkraft erzielt eine Mischung von 60 Proc. Thoriumoxyd mit 30 Proc. Yttriumoxyd. Die Leuchtkraft nimmt je nach der verwendeten Mischung mit der Zeit in verschiedenem Grade ab. Kleine Zusätze von Ceriumoxyd vermindern diese Abnahme der Leuchtkraft; letztere wird jedoch stark durch fremde Beimengungen, besonders durch Eisen, herabgesetzt. In leuchtender Flamme werden die Leuchtkörper brüchig und leuchten dann auch weniger.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 619. — [2]) Daselbst, S. 622. — [3]) JB. f. 1890, 2851 f. — [4]) JB. f. 1883, 1751. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 196. — [6]) JB. f. 1887, 2670.

E. L. Nichols[1]) hat die Beziehungen zwischen zugeführter *Energie*, dem *Widerstand*, der *Brenndauer* und dem *Leuchteffect der verschiedenen* Formen von *Vacuumglühlampen* photometrisch und spectrometrisch verfolgt, sowie die Ergebnisse graphisch dargestellt. Sehr vortheilhaft für Leuchtzwecke ist die Strahlung erhitzter Metalloxyde, namentlich von Zink- und Magnesiumoxyd, bei denen Luminescenzphänomene eine aufserordentlich hohe Strahlung in den brechbareren Spectralbezirken, bei verhältnifsmäfsig geringer Gesammtstrahlung, bedingen. Diese Lichtquellen scheinen Ihm die *Leuchter der Zukunft* zu sein.

N. Teclu[2]) hat Sich, angeregt durch eine Beobachtung an Heumann's[3]) Leuchtgasexplosionsapparate, mit der *Beschaffenheit der Flamme* des *Leuchtgases* beschäftigt. Zunächst konnte constatirt werden, dafs sich diese letztere unter geeigneten Versuchsbedingungen durch Zutritt der atmosphärischen Luft in zwei Flammen spalten kann, von denen die eine an ihrer ursprünglichen Stelle fortbrennt, während die andere in Bewegung nach abwärts gelangt. Die Geschwindigkeit der Abwärtsbewegung der Theilflamme ist abhängig vom Sauerstoffgehalt des Gasgemenges. Zur Veranschaulichung dieses Vorganges beschrieb Er einen eigenen *Apparat*. Die Flamme des Bunsen'schen Brenners besteht aus zwei über einander gestellten kegelförmigen Flammen von verschiedener Höhe und gleicher Basis. An der Peripherie des gröfseren, äufseren Kegels erfolgt bei verhältnifsmäfsig geringerer Hitze die Verbrennung der Leuchtgasbestandtheile, welche durch die untere Flamme unverbrannt emporsteigen, mit dem Sauerstoff der umgebenden atmosphärischen Luft. Im Zwischenraum der beiden Flammenkegel geht keine Verbrennung vor sich. Die Höhe der inneren Flamme entspricht der Resultirenden aus der Verbrennungsgeschwindigkeit des einströmenden Gasgemenges und seiner Einströmungsgeschwindigkeit. Die Brandfläche der inneren Flamme ist nach innen gekehrt; die Verbrennung, welche hier namentlich durch den mit dem Leuchtgas einströmenden Sauerstoff bewirkt wird, erzeugt eine hohe

[1]) Ann. Phys. Beibl. 15, 279. — [2]) J. pr. Chem. [2] 44, 246. — [3]) In der JB. f. 1876, 14 ff. besprochenen Abhandlung.

Temperatur. Zur Demonstration der beiden Flammenkegel eignen sich Brandfiguren auf Holztafeln. — Auch die Flammen der anderen in Laboratorien in Anwendung stehenden Brenner wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen.

W. C. Young [1]) hat eingehende Versuche mit *Normalwallrathkerzen* ausgeführt, welche zeigten, dafs dieselben bei richtiger Benutzung (insbesondere den Zustand des Dochtes betreffend) gut übereinstimmende Lichtzahlen ergaben. Das von den Kerzen ausgestrahlte Licht ist ungefähr proportional der Menge des verbrannten Wallrathes. Während die Stärke der Dochte innerhalb gewisser Grenzen gleichgültig ist, mufs jedoch bei dem Versuche darauf Gewicht gelegt werden, dafs die Cylinder gleiche Form, Wandstärke und Farbe besitzen.

F. Clowes [2]) hat einen *Apparat zur Prüfung von Sicherheitslampen* construirt, in welchem die brennenden Lampen mit brennbaren Gasgemischen in Berührung kommen.

A. M. Mayer [3]) bestimmte die *Leuchtkraft von flachen Petroleumflammen* in verschiedenen Azimuthen.

M. Boverton-Redwood [4]) beschrieb das Vorkommen von *Petroleum in Britisch-Indien* (Pendjab, Assam, Birma und Belutschistan).

H. Höfer [5]) publicirte eine Abhandlung über die *Entstehung des Erdöles*, in welcher Er die Bildung desselben aus animalischen Ueberresten aus dem Grunde vertheidigte, weil in allen Erdölgasen sich beträchtliche Mengen Stickstoff vorfinden, welche nachweislich nicht aus der Atmosphäre stammen können.

R. Zaloziecki [6]) schrieb einen sehr interessanten Aufsatz zur *Bildung von Erdöl und Erdwachs*, in welchem Er Seine diesbezüglichen Ansichten mittheilte. Zaloziecki setzt eine allmähliche Veränderung des thierischen Leichenmateriales unter Einflufs des Seewassers in den Meeresuferablagerungen, vorerst durch Fäulnifsgährung und nachträglich, nach Aenderung der

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 185. — [2]) Chem. News 64, 2; Lond. R. Soc. Proc. 50, 122. — [3]) Sill. Am. J. [3] 41, 52. — [4]) Monit. scientif. [4] 5, 43. — [5]) Dingl. pol. J. 280, 234. — [6]) Daselbst, S. 69, 85, 133; vgl. JB. f. 1890, 2853 f.

äufseren Bedingungen, Ueberschichtung und Luftabschlufs, durch die eigentliche „Bituminisation“ voraus. Unter diesem Vorgang ist zu verstehen ein bei nicht zu hoher Wärme unter Druck und Zeitwirkung vor sich gehender allmählicher Abbau des Fettsäuremoleküls, unter Ausscheidung von Kohlensäure eventuell Kohlenoxyd, sowie Spaltung in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffreihen. Letztere unterliegen im weiteren Verlaufe secundären Veränderungen durch Condensation und Polymerisation, welche zur Bildung von reinen und hydrogenisirten Kohlenwasserstoffen führen. Nach Zaloziecki's Auffassung sind Erdöl und Erdwachs Zersetzungsrückstände thierischer Substanzen in ähnlicher Weise, wie Mineralkohlen Rückstände des vegetabilischen Verwesungsprocesses sind, und analog diesen kann man Bituminisationsstadien, Fettwachs (Adipocire), Ozokerit (oder einen ozokeritähnlichen Zustand) und Erdöl in chronologischer Folge unterscheiden, welche mit den Verwesungsstadien: Torf (Lignit), Braunkohle und Schwarzkohle in eine relative Parallele zu stellen sind.

C. Ochsenius[1]) schrieb eine ausführliche Abhandlung über die *Entstehung des Erdöles*[2]), in welcher Er die Ansicht vertrat, dafs dasselbe sich unter dem Einflusse von Mutterlaugensalzen aus der in Meeresbuchten befindlichen reichen Fauna gebildet habe. — R. Zaloziecki[3]) kritisirte diese Abhandlung, worauf C. Ochsenius[4]) eine Erwiderung schrieb, welche sich auch auf die von Sickenberger[5]) beschriebene Bildung des *Erdöles* in *Aegypten* bezog.

A. Veith und C. Schestopal[6]) kritisirten in einem Aufsatze über *Erdölbildung* die Ansichten von Zaloziecki und Ochsenius[7]); Sie kamen zu dem Schlusse, dafs die von Engler[8]) gegebene Erklärung der Erdölbildung die einzig richtige sei, da sich bei der Zersetzung der organischen Substanzen thierischen Ursprungs unter den gegebenen Bedingungen hinreichende Mengen Wasser bilden (welche aus der Umgebung Salze zu lösen

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 935. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2839 f. — [3]) Chemikerzeitung 1891, 1203. — [4]) Daselbst, S. 1785. — [5]) Daselbst, S. 1582. — [6]) Dingl. pol. J. 282, 136. — [7]) Vgl. die voranstehenden Auszüge. [8]) JB. f. 1888, 2839 f.

vermögen), da ferner das Glycerin des *Trioleïns* zunächst Acroleïn, sodann die aromatischen Kohlenwasserstoffe liefern konnte und weil endlich in den Engler'schen Druckdestillaten auch Naphtene nachgewiesen wurden.

O. C. D. Rofs[1]) vertrat die Ansicht, die *Entstehung des Petroleums*[2]) könne auch durch vulkanische Einflüsse zu Stande gekommen sein, indem bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd (entstanden gedacht aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd nach der Gleichung $H_2S + SO_2 = H_2O_2 + 2S$) auf Calciumcarbonat sich neben Gyps die Paraffine bilden können. — B. Redwood[3]) machte zu der vorstehenden Arbeit kritische Bemerkungen.

C. Ochsenius[4]) beschrieb das Vorkommen von *Erdöl und Asphalt* in der peruanischen Provinz *Payta*, sowie die Beziehung zwischen Salz und Kohle.

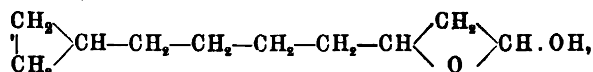
W. Smith[5]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *löslichen und harzigen Bestandtheile von bituminöser Kohle.* Er untersuchte eine japanische Kohle von Miike und fand in ihr 9,5 Proc. in Benzin lösliche Bestandtheile; Cannelkohlen verschiedenen Ursprungs enthielten nur 0,6 bis 1,06 Proc. solcher löslicher Bestandtheile. Er beschrieb das Vorkommen und die industrielle Verwerthung dieser japanischen Kohle; auch fand Er, dafs die löslichen Bestandtheile derselben zum gröfsten Theile aus Erdölkohlenwasserstoffen mit viel festem Paraffin bestehen. In Folge dessen sprach Er die Ansicht aus, dafs das Bitumen (und vielleicht auch das Erdöl) das Product einer unterirdischen Hitze auf reiche Kohle (destructive und consecutive Destillation) sei.

R. Zaloziecki[6]) berichtete über die chemische Constitution der *Sauerstoffverbindungen* (Säuren) *im Erdöl*[7]). Die aus den Abfalllaugen gewonnenen Säuren wurden zunächst wiederholt verseift, schliefslich nach dem abermaligen Abscheiden durch Mineralsäuren (analog dem Verfahren von Hell und Medinger[8])

---

[1]) Chem. News 64, 191. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2839. — [3]) Chem. News 64, 215. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 1866. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 975. — [6]) Ber. 1891, 1808. — [7]) Vgl. Markownikow und Oglobin, JB. f. 1883, 1757 f.; Krämer und Böttcher, JB. f. 1887, 2679. — [8]) JB. f. 1874, 626.

in die Aethylester verwandelt und diese der fractionirten Destillation unterworfen. Zum Schlusse wurden drei bestimmte Fractionen erhalten: von 240 bis 245°, von 255 bis 260° und von 270 bis 280° siedend. Die in diesen Fractionen enthaltenen Säuren gehören einer ungesättigten Form an, sind jedoch nicht der Oelsäurereihe zuzuzählen. Sie addiren kein Brom in der Kälte, werden durch salpetrige Säure nicht polymerisirt und lösen sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Mit Salpetersäure entstehen daraus Nitroproducte. Alle Mittel, diese scheinbar der hydrirten aromatischen Reihe angehörigen Säuren in Benzolderivate überzuführen, schlugen fehl. Das Erhitzen mit Jod führte zur Jodirung der Säuren. Die Fraction 240 bis 245° gab beim Behandeln mit Jod und rothem Phosphor einen *jodirten Ester*, $C_{10}H_{17}OJ$. Nach den Versuchen ist die in dieser Fraction enthaltene Substanz weder eine Säure, noch enthält sie einen Keton- oder Aldehydsauerstoff; vielmehr ist anzunehmen, dafs dieselbe neben einer Alkoholhydroxylgruppe noch einen Lactonring enthält, demnach ein Lactonalkohol,



ist. Durch Destillation eines Gemenges dieser Substanz mit Schwefelsäure (im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte) wurde eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{18}$ oder $C_{10}H_{16}$, erhalten, welcher Brom addirt. Wurde die Destillation jenes Alkohols mit weniger Schwefelsäure vorgenommen, so entstand ein Aether, $C_{20}H_{38}O$. Die in den drei Fractionen enthaltenen vermeintlichen Säuren sind demnach als *Decylen-*, *Undecylen-* und *Dodecylenlactoalkohole* zu bezeichnen.

Derselbe[1]) hat, gestützt auf Seine Arbeiten[2]), sowie die Untersuchungen von Hell und Medinger[3]), die *Bildung saurer Verbindungen im Erdöl* studirt. Zu diesem Zwecke wurden Rohöl und dessen Destillationsproducte zunächst von den ursprünglich darin enthaltenen sauren Verbindungen durch Schütteln

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 416. — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [3]) JB. f. 1874, 626; f. 1877, 727.

mit Alkalilaugen befreit und die so gereinigten Producte mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Luft resp. Sauerstoff bei höherer Temperatur behandelt. Die gebildeten sauren Verbindungen wurden dann auf titrimetrischem Wege (mit Phenolphtaleïn und Methylorange als Indicatoren) bestimmt. Aus der Gesammtheit der Versuche konnte der Schlufs gezogen werden, dafs die Acidität der Erdöle, besonders der gereinigten neutralen Destillate, bei der Oxydation nach gewöhnlichen Bedingungen unbeträchtlich ist und vorzüglich durch Bildung von Lactoalkoholen zu Stande kommt; dagegen ist in höheren Temperaturen die Säurezunahme bei der Oxydation bedeutend; es nehmen daran aufser Lactoalkoholen und Fettsäuren auch organische Sulfosäuren, beziehungsweise Schwefel- und Schwefligsäure Theil. Die Gröfse der Acidität kann in Abhängigkeit gebracht werden von dem Umfange der Zersetzung. Die Thatsache, dafs niedriger siedende Fractionen (Mittelöle) stärker sauer sind, als höher siedende (Schweröle), kann secundären Ursachen zugeschrieben werden; sie findet Erklärung in einer theilweisen Zersetzung saurer Verbindungen bei der Destillation in hohen Temperaturen. Die Farbe der Oele steht nicht im directen Zusammenhange mit der Säuremenge und Oxydirbarkeit derselben. Die Säurezunahme bei der Oxydation in Gegenwart von Alkalien ist auch bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bedeutende [1]).

G. Beilby [2]) hat den *Stickstoffgehalt von Rohpetroleum und von Paraffinölen* bestimmt, sowie nunmehr auch im amerikanischen Rohpetroleum Stickstoff gefunden. Es enthielten Stickstoff:

Schottisches Oel (Retortendestillat)	1,160	Proc.
Schottischer Ozokerit	0,296	„
Amerikanischer Petroleumrückstand	0,080	„
Bakupetroleum	0,050	„
Bakupetroleumrückstand	0,050	„
Galizischer Ozokerit	0,188	„
Schottischer basischer Theer	3,900	„
Amerikanischer Rückstandtheer	0,710	„
Schottische rohe Coaks von der Oeldestillation	3,200	„
Amerikanische rohe Coaks von der Oeldestillation	0,375	„

[1]) JB. f. 1885, 2094. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 120.

C. F. Mabery[1]) berichtete über eine in Gemeinschaft mit A. W. Smith ausgeführte Arbeit, betreffend die *Zusammensetzung von Steinölen und Raffinerierückständen*. Sie fanden im rohen Ohio-Petroleum Methyl-, Aethyl-, Normalpropyl-, Iso- und Normalbutyl-, Pentyl-, Aethyl-pentyl-, Butyl-pentyl- und Hexylsulfid, ferner Sulfide, deren Siedepunkt und Zusammensetzung mit bisher beschriebenen Sulfiden nicht übereinstimmen, sowie eine Reihe schwefelfreier, augenscheinlich ungesättigter Oele.

S. Rideal[2]) hat verschiedene Versuche mit mehr oder weniger günstigem Erfolge ausgeführt, um *Petroleum erstarren zu machen*. Die Versuche wurden mit Seifen, Quillaia saponaria, Gelatine, Albumin, Milch, Ghattigummi und verschiedenen anorganischen gelatinösen Präcipitaten vorgenommen.

A. Veith und C. Schestopal[3]) schlugen vor, die *Erdölabfälle für die Sodaerzeugung* zu verwerthen. Zu diesem Zwecke werden die mit organischen Substanzen stark verunreinigten Abfallsäuren mit den unbrauchbar gewordenen Reinigungslaugen neutralisirt und nach dem Mischen mit kohlensaurem Kalk geglüht, wodurch eine reichliche Ausbeute zu erzielen ist. Die derart gewonnene Soda ist frei von Cyanverbindungen.

Bender[4]) untersuchte den aus den Lösungen mancher (deutscher) *Mineralöle in Benzin* sich abscheidenden schwarzbraunen Bodensatz (bei Elsässer Oelen bis zu 2 Proc. betragend). Das Verhalten und die Lösungsverhältnisse zeigten, daſs diese Substanz *Asphalt* ist.

R. Kiſsling[5]) hat ein Destillationsverfahren zur *Prüfung von Petroleumbenzinen*, welche unter Gewährleistung bestimmter Siedegrenzen verkauft werden, angegeben. Die Destillation von 100 ccm Benzin wird in einem Engler'schen Fractionirkölbchen vorgenommen und das in einem Kühler condensirte Destillat in einem Meſsgefäſs aufgefangen, an welchem das von 10 zu 10° übergehende Destillat abgelesen wird. Beim Beginn der Destillation wird die erste Constanz der Quecksilbersäule des Thermo-

---

[1]) Am. Chem. J. 13, 232. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 889. — [3]) Dingl. pol. J. 279, 21. — [4]) Chem. Centr. 1891a, 390. — [5]) Chemikerzeit. 1891, 328.

meters als „untere Siedegrenze“ angegeben, während nach dem vollständigen Abdestilliren der Flüssigkeit die höchste erreichte Temperatur die „obere Siedegrenze“ angiebt. Der sich beim Erkalten des Kölbchens ergebende Destillationsrückstand ist zu wägen resp. in Rechnung zu ziehen.

A. Veith[1]) beschrieb die *Benzinrectification* unter Zuhülfenahme verschiedener Apparate; Er kritisirte auch die von Kifsling[2]) mit dem Engler'schen Fractionirkölbchen erhaltenen Resultate, betreffend die Temperaturintervalle für die verschiedenen Benzine. — Hierzu schrieb R. Kifsling[3]) eine Erwiderung.

Oele; Fette; Harze; Gummi; Theerproducte.

A. und P. Buisine[4]) haben Ihre Versuche[5]) über das *Bleichen von Bienenwachs* und die Zusammensetzung des weifsen Wachses fortgesetzt. Hierbei wurden als Bleichmittel Thierkohle, das Licht allein oder in Gegenwart von Talg oder Terpentinessenz, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat verwendet, sowie jeweilen die Zusammensetzung des reinen, gelben Wachses mit dem gebleichten verglichen. Als Gesammtresultat ergab sich, dafs die Zusammensetzung des weifsen Wachses viel mehr schwankt als jene des gelben Körpers. Die gefundenen Zahlen variiren mit der angewendeten Bleichmethode; sie hängen ab von der Art und Weise der Führung der Oxydation, und bei den Versuchen mit Talg von der Menge des letzteren.

Dieselben[6]) lieferten Beiträge zur *Theorie des Bleichens an der Luft.* Nach Ihren Versuchen ist zu diesem Vorgange auch das Licht unbedingt nothwendig. Selbst ozonisirte Luft wirkt im Dunkeln nicht bleichend auf Wachs ein. Dagegen bleicht Wachs, wenn auch langsamer, am Lichte in einem Strome

---

[1]) Dingl. pol. J. 282, 159. — [2]) Siehe den voranstehenden Auszug. — [3]) Dingl. pol. J. 282, 246. — [4]) Monit. scientif. [4] 5, 682. — [5]) JB. f. 1890, 2866. — [6]) Compt. rend. 112, 738.

eines indifferenten Gases. Beim Bleichprocefs des Wachses wird nicht nur der färbende Körper, sondern auch das Wachs selbst in seiner Zusammensetzung geändert. Die hierbei frei werdenden Säuren (Oelsäure) wirken dann als Sauerstoffüberträger. Setzt man daher im Voraus derartige Sauerstoffüberträger dem Wachse hinzu (wie Talg oder Terpentinöl), so geht der Bleichprocefs am Lichte viel schneller vor sich.

E. Hermite [1]) empfahl zum *Bleichen des Wachses* ein elektrochemisches Verfahren [2]). Bei demselben wird die geschmolzene Masse durch auf elektrochemischem Wege aus Soda und Chlormagnesium erzeugtes Hypochlorit gebleicht.

Gebr. Lever [3]) liefsen Sich die Verwendung von *Tetrachlorkohlenstoff zur Oelausziehung* patentiren.

R. Kifsling [4]) theilte einige Versuche über die *Gewichtsveränderungen der fetten Oele beim Stehen an der Luft* mit.

Scheurer-Kestner [5]) hat gefunden, dafs sich die *Ricinölsäure* durch Erhitzen unter Abspaltung eines Moleküles Wasser in *Diricinölsäure* (S. 2799) verwandelt, welche sich weiter *polymerisirt.* Unter dem Einflusse von alkalischen Flüssigkeiten, sowie bei Temperaturen über 100° zerlegen sich diese Polyricinölsäuren wieder und liefern Monoricinölsäure. Dieser Vorgang der Umwandlung der Ricinölsäure in Diricinölsäure geht auch bei der Verseifung des *Ricinusöles* mit Wasser bei 150° zum Theil schon vor sich.

Derselbe [6]) hat die Zusammensetzung des aus Ricinusöl und Schwefelsäure dargestellten *Türkischrothöles* [7]) untersucht. Danach besteht dieses Oel aus der bei gewöhnlicher Temperatur beständigen *Sulforicinölsäure* und einem Gemenge von *Mono-* und *Diricinölsäure.* Bei 120° verliert die Sulforicinölsäure Wasser unter Zersetzung in Schwefelsäure und eine ölige Säure. Die sulfurirte Säure giebt beim Färben gelbere Töne, während die Polyricinölsäuren mehr blauere Nüancen liefern. Das Verhält-

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 574. — [2]) Vgl. Hermite's Verfahren, JB. f. 1885, 2204. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 230 (D. R.-P. 53 571). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 395. — [5]) Compt. rend. 113, 201. — [6]) Daselbst 112, 158, 395; Bull. soc. chim. [3] 6, 251. — [7]) Vgl. JB. f. 1883, 1789; f. 1884, 1844; f. 1886, 2208; f. 1887, 2683, 2684, 2699.

nifs zwischen der löslichen Sulforicinölsäure und den dieselbe begleitenden unlöslichen Polyricinölsäuren ist ein schwankendes; gewöhnlich beträgt der Gehalt des Oeles an löslicher Sulfosäure 40 bis 50 Proc. Die Sulforicinölsäure, $CO_2H–C_{17}H_{32}–CO_2–C_{17}H_{32}–O–SO_2–OH$, enthält bei 60° getrocknet noch 8 Mol. Wasser. Titrirt man das Türkischrothöl mit Ammoniakflüssigkeit in Gegenwart von Lackmusfarbstoff, so findet der Umschlag der Farbe in Blau bereits nach der Sättigung der Sulforicinölsäure statt; hatte man an Stelle des Lackmusfarbstoffes das Phenolphtaleïn als Indicator verwendet, so trat die Rothfärbung erst nach Absättigung der gesammten im Oele enthaltenen Säuren ein. Auf diese Weise lassen sich im Türkischrothöl titrimetrisch die Mengen der Hauptbestandtheile bestimmen. Freie Ricinusölsäure giebt mit Schwefelsäure dieselben Producte wie das Ricinusöl.

J. A. Wilson [1]) beschrieb die Herstellung und Anwendung des *Türkischrothöles* [2]) und besprach die Untersuchungsmethoden desselben.

P. Juillard [3]) hat eine eingehende Untersuchung der *Türkischrothöle* [4]) vorgenommen und zunächst über das *Rothöl aus Ricinölsäure* berichtet. Dasselbe bestand aus einem in Wasser unlöslichen, aber in Benzin-, Ligroin und Aether löslichen Gemisch von *Mono-, Di- und Triricinussulfosäuren. Diricinölsäure*, $HO_2C–C_{17}H_{32}CO_2–C_{17}H_{32}OH$, spaltet sich bei Einwirkung alkoholischer Alkalien in 2 Mol. *Monoricinölsäure*, ist aber beständig gegenüber siedenden Alkalicarbonatlösungen. Durch Alkohol und Chlorwasserstoffgas ätherificirt, liefert die Säure 2 Mol. *Ricinölsäure-Aethyläther*. Unter dem Einflufs wasserentziehender Mittel gehen 2 Mol. Diricinölsäure in 1 Mol. *Tetraricinölsäure* über. Die in Wasser lösliche (? siehe oben) Diricinussulfosäure, $HO_2C–C_{17}H_{32}–CO_2–C_{17}H_{32}O–SO_3H$, wird durch Kali in Ricinölsäure und Ricinussulfosäure gespalten. Siedende verdünnte Säuren zersetzen diese Säure in Schwefelsäure und Diricinölsäure, sowie

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 26. — [2]) JB. f. 1883, 1789; f. 1884, 1844; f. 1886, 2208; f. 1887, 2683, 2684, 2699. — [3]) Chem. Centr. 1891b, 327; Arch. ph. nat. 25, 275; Bull. soc. chim. [3] 6, 638. — [4]) Vgl. JB. f. 1883, 1789; f. 1884, 1844, 1845; f. 1887, 2683 f.

Wasser unter Druck dieselbe theilweise in Schwefelsäure und Ricinölsäure zersetzt; Alkalicarbonate wirken nur schwach darauf ein. Er beschrieb sodann die Darstellung und Eigenschaften des von der Ricinölsäure derivirenden Oeles.

A. Livache[1]) hat gefunden, dafs das *Oxydationsproduct des Leinöles*, das *Linoxin*, beim längeren Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln, beispielsweise mit Benzin, aufquillt und sich in unzusammenhängende, wenig gefärbte Flocken auflöst, während das Lösungsmittel sich färbt. Trennt man dann die Flüssigkeit von dem Ungelösten und trocknet die Lösung ein, so hinterbleibt eine an den Fingern haftende feste Substanz, welche schon bei niederer Temperatur erweicht. Der unlösliche gequollene Rückstand dagegen trocknet zu einer elastischen, aber leicht zerreibbaren Masse ein. Somit besteht eine grofse Analogie desselben mit Kautschuk. Behandelt man das Linoxin mit einem Mineralöl, so zertheilt es sich noch leichter; die Theilchen setzen sich aber rasch ab und vereinigen sich wieder, während die Flüssigkeit nur schwach gefärbt erscheint. Er besprach auch die Vortheile für die Praxis, die man aus diesen Beobachtungen ziehen kann.

Die Arbeit von F. H. Thorp[2]) über die *Herstellung von gekochtem Leinöl* wurde auch an anderer Stelle[3]) mitgetheilt.

Die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen[4]) hat ein Verfahren zur *Darstellung von höheren Fettsäuren*, sowie *von Cholesterinwachs aus Wollfett* oder wollfetthaltigen Stoffen angegeben. Danach verseift man neutrales Wollfett mittelst alkoholischer Alkalien, löst das erhaltene Gemisch von Seifen und Cholesterinwachs in der eben hinreichenden Menge heifsen Alkohols, verrührt die Lösung innig mit der sechs- bis achtfachen Menge Benzin und läfst absetzen. Es enthält dann die sich bildende untere Alkoholschicht die Seifen der niederen Fettsäuren, und die obere Benzinschicht diejenigen der höheren Fettsäuren nebst dem Cholesterinwachs. Erstere scheiden sich zum gröfsten Theil schon beim Erkalten der abgezogenen Benzinschicht

---

[1]) Compt. rend. 113, 136. — [2]) JB. f. 1890, 2864. — [3]) Monit. scientif. [4] 5, 1081. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 420 (D. R.-P. 55110).

ab, den Rest entfernt man durch Lösen des Rückstandes vom Abdestilliren des Benzins in heifsem Alkohol und Abkühlen, wobei sich die Seifen der höheren Fettsäuren niederschlagen. Aus der Lösung des Cholesterinwachses wird der Alkohol abdestillirt. Die durch Mineralsäuren abgeschiedenen höheren Fettsäuren sind spröde und schmelzen bei 75 bis 79°. Das Cholesterinwachs besteht aus Cholesterin, Isocholesterin und höheren Alkoholen. Sowohl dieses Wachs als auch die höheren Fettsäuren sollen mit Talg, Paraffin, Wallrath oder Wachs gemischt auf Kerzen verarbeitet werden. Bei obigem Verfahren kann anstatt Benzin auch Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol oder Chloroform benutzt werden.

J. J. Arnaudon[1]) bestimmte für zahlreiche *Wollsorten* die Mengen des darin enthaltenen *Wollschweifses*.

A. Kossel und K. Obermüller[2]) haben Sich die *Verseifung von Fetten*, *Wollfett*, *Wallrath*, *chinesischem Wachs* u. s. w. in Benzol-, Petroleumäther- oder Aetherlösung mittelst Natriumalkoholat, resp. mit Natrium und Alkohol, patentiren lassen. Die Verseifung soll leicht und glatt vor sich gehen, ferner die sich bildende, in den Lösungsmitteln unlösliche Seife leicht filtriren lassen.

H. N. Warren[3]) empfahl zur Bestimmung des *Erstarrungspunktes der Fettsäuren*, den *Talg* mit einer Mischung von gleichen Theilen Aetzkali und Aetznatron zu verseifen.

C. Engler und G. Rupp[4]) haben eine gröfsere Anzahl Sorten von *amerikanischem Schweinefett untersucht*, wobei sich viele davon als mit Baumwollsamenöl verfälscht erwiesen. Verwendet wurde hierbei das Jodadditionsvermögen [Hübl'sche Jodzahl[5])], das Verhalten des Fettes beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung [Bechi'sche Reaction[6])], die Färbung beim Behandeln des Fettes mit Bleiacetat und Ammoniak [Reaction von Labiche[7])] und der Erhitzungsgrad beim Mischen des Fettes

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 1256. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 419 (D. R.-P. 55057). — [3]) Chem. News 63, 143. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 389; vgl. auch JB. f. 1889, 2503. — [5]) JB. f. 1883, 1823. — [6]) JB. f. 1884, 1667; f. 1887, 2473. — [7]) JB. f. 1889, 2503.

mit concentrirter Schwefelsäure [Verfahren von Maumené[1])]. Ferner theilten Sie eine gut brauchbare, von Welmans aufgefundene Methode zur Prüfung von Schweinefett auf Verfälschungen mit fetten *Pflanzenölen* mit. Schüttelt man danach eine Lösung von reinem Schweinefett in Chloroform mit einer solchen von phosphormolybdänsaurem Natron in Salpetersäure, so verändert sich die Farbe der Mischung nicht, während beim Vorhandensein von fetten Pflanzenölen durch Reduction der Molybdänsäurelösung eine Grünfärbung auftritt, die um so intensiver sich zeigt, je reicher das Fett an fettem Pflanzenöl ist. Uebersättigt man diese Flüssigkeit mit Ammoniak, so geht die grüne Farbe in Blau über, während auch hierbei die Mischung mit reinem Schweinefett unverändert bleibt.

Mecke und Wimmer[2]) haben ebenfalls zahlreiche Proben von *Schweinefett untersucht.* Ungefähr 70 Proc. derselben waren mit Baumwollsamenöl versetzt gewesen. Die Proben von Bechi[3]), Labiche[4]) und von Hirschsohn (Goldchloridreaction)[5]) lassen leider bei zuvor erhitztem Baumwollsamenöl im Stiche; dagegen tritt auch hier noch, wenn auch schwächer, die Grünfärbung bei der Welmans'schen Reaction[6]) ein. Auch die Hübl'sche Jodzahl[7]) ist bei einer Fälschung mittelst eines Gemisches von Cottonöl und Stearin unzuverlässig.

A. Jolles und F. Wallenstein[8]) besprachen die verschiedenen *Bleichverfahren für thierische Fette*; Sie haben speciell an Rindertalg, Margarine und Schweinefett Versuche ausgeführt. Die Absorptionsbleiche führt hier stets zum Ziel, doch erfordert die Trennung des Absorptionsmittels (Thierkohle, Bleichpulver, Kaolin, Spodium) durch Filtriren kostspielige maschinelle Anlagen. Die Oxydationsbleiche mit Luft, Permanganat und Salzsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Baryumsuperoxyd, Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. gelingt immer, doch ist von diesen Oxydationsmitteln mit Rücksicht auf das zu reinigende Fett nur das

---

1) JB. f. 1881, 1025. — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 518. — 3) JB. f. 1884, 1667; f. 1887, 2473. — 4) JB. f. 1889, 2503. — 5) JB. f. 1890, 2541. — 6) Siehe voranstehenden Auszug. — 7) JB. f. 1883, 1823. — 8) Chem. Centr. 1891a, 173.

Permanganat (10 g Permanganat in einem halben Liter Wasser gelöst, mit 10 g auf einen halben Liter verdünnter Schwefelsäure gemischt für 40 kg Fett) zu benutzen. Reste von Manganschlamm werden durch schweflige Säure und diese wieder durch Wasserdampf entfernt. Die Reductionsbleiche endlich mittelst schwefliger Säure, Magnesiumpulver und Wasserdämpfen oder Eisen und Salzsäure u. s. w. gelingt niemals.

R. Kifsling[1]) hat die *Acidität verschiedener Fett- und Schmierstoffe* durch Titration der ätherischen Lösungen dieser Fette mit einer verdünnten alkoholischen Natronlösung bestimmt. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs reine *Mineralöle* eine äufserst geringe, pflanzliche und thierische Fette ausnahmslos eine hohe Acidität besitzen, so dafs eine einfache Titration ein mit Fettstoffen versetztes Mineralöl erkennen läfst. Hierbei wird vorausgesetzt, dafs das letztere sorgfältig raffinirt sei. Unter den pflanzlichen Fetten zeichnen sich das *Olivenöl* und das *Baumwollsamenöl* durch hohe Acidität aus. Die amerikanischen Rinderklauen- und Schmalzöle besitzen eine geradezu enorme Acidität.

R. Jahoda[2]) hat aus *Thran* oder *Dégras einen stickstoffhaltigen amorphen Körper* abgeschieden, der nach complicirter Reinigung bei der Analyse Zahlen ergab, die zu einer Formel $C_{18}H_{25}NO_5$ führten. Derselbe ist braun gefärbt, löst sich in Wasser nur spurenweise, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig; unlöslich ist er in Aether, Benzol und Petroleumäther. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure sowie in Ammoniak ist er jedoch löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser, resp. verdünnte Salzsäure wieder unverändert abgeschieden. Der Körper bleibt bis über 200° fast vollständig unverändert. — W. Fahrion[3]) schrieb hierzu Bemerkungen, in welchen Er behauptete, dafs die von Jahoda beschriebene Substanz ein Gemenge von Oxysäuren und stickstoffhaltigen Verunreinigungen des *Thranes* vorstelle.

---

[1]) Chemikerzeit 1891, 789. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 325. — [3]) Daselbst, S. 446.

R. Kifsling[1]) hat einen *Apparat zur Consistenzprüfung von Maschinenfetten* angegeben. Bei demselben wird die Zeit gemessen, welche ein cylindrischer Stab (von Messing, Zink oder Glas) gebraucht, um in das zu prüfende Fett bis zu einer bestimmten Tiefe einzusinken.

A. Künkler[2]) hat einen *Apparat zur Prüfung der Maschinenschmieröle auf Kältebeständigkeit* (Consistenz in der Kälte) beschrieben.

Zwischen A. Martens[3]) einerseits, sowie C. Engler und A. Künkler[4]) andererseits hat sich über die Gebrauchsfähigkeit der von Ihnen angegebenen *Apparate*[5]) zur Bestimmung des *Flüssigkeitsgrades (Viscosität) von Schmieröl* eine Discussion entsponnen.

J. Lew[6]) berichtete über eine von Petroff angegebene Methode zur *Beurtheilung der Schmierfähigkeit der Schmieröle*, welche auf der Bestimmung der inneren Reibung derselben in einem hierfür construirten *Apparate* beruht. — A. Künkler[7]) kritisirte die vorstehend angeführte Methode von Petroff und besprach die Bedingungen, die man vom Standpunkte der Praxis aus an ein Schmiermittel stellen mufs.

Schestopal[8]) beschrieb in einem längeren Aufsatze das *Raffiniren von Petroleum und Schmierölen*, sowie die dabei verwendeten *Apparate*. Die chemische Reinigung dieser Oele besteht im Allgemeinen in der Behandlung derselben mit Schwefelsäure und Natronlauge, sowie im Waschen mit Wasser.

G. Kraemer und A. Spilker[9]) berichteten über *künstliche Mineralschmieröle*, die Condensationsproducte des Allylalkohols mit den methylirten Benzolen. Auf Grund der Zähflüssigkeit der von Ihnen[10]) entdeckten Verbindungen des Styrols mit den methylirten Benzolen, welche Sie nunmehr als *Phenyltolyläthan*, *Phenylxyläthan* und *Phenylcumyläthan* auffassen, besprachen Sie die Ursachen der Zähflüssigkeit gewisser Erdöle und der daraus

---

1) Chemikerzeit. 1891, 298. — 2) Dingl. pol. J. 279, 137. — 3) Daselbst, S. 112. — 4) Daselbst, S. 115. — 5) JB. f. 1890, 2612. — 6) Dingl. pol. J. 280, 16, 40; Monit. scientif. [4] 5, 1072. — 7) Dingl. pol. J. 281, 297. — 8) Chemikerzeit. 1891, 352. — 9) Ber. 1891, 2785. — 10) JB. f. 1890, 861 f.

gewonnenen Schmieröle. Es gelang Ihnen, durch Einwirkung von concentrirter und rauchender Schwefelsäure auf ein Gemisch von Pseudocumol (Xylol u. s. w.) mit Allylalkohol in der Kälte ein Product zu gewinnen, das nach entsprechender Reinigung durch Behandeln mit Wasserdampf oder Destillation im Vacuum rein erhalten wurde. Dieser Körper $C_{21}H_{28}$, *β-Dicumylpropan* oder *Dimethyl-Dicumylmethan*, bildet ein aufserordentlich zähflüssiges Liquidum, das fast unzersetzt bei einer über 300° liegenden Temperatur überdestillirt werden kann und welches im Viscosimeter bei 15° eine Zahl 775 (Wasser = 1) besafs. Das bei der Darstellung dieses Körpers mitentstehende Harz $(C_{21}H_{28})_n$ ist als ein Polymeres des ersteren Körpers aufzufassen. In ähnlicher Weise bilden sich aus Xylol und Allylalkohol der *Kohlenwasserstoff* $C_{19}H_{24}$ und ein *Harz*. Das aus Xylol erhaltene Product war bedeutend weniger zähflüssig, so dafs die Ansicht ausgesprochen wurde, die Zähflüssigkeit dieser Körper hänge von der Zahl ihrer Methylgruppen ab. Es wurde ferner der Vermuthung Ausdruck gegeben, dafs derartige oder ähnliche Körper die Träger der Viscosität der mineralischen Schmieröle seien. Als nothwendige Folge ergab sich ferner, dafs alle hochsiedenden Fractionen der Erdöle sauerstofffrei und die durch Zähflüssigkeit ausgezeichneten Schmieröle wasserstoffärmer sein müssen, als die weniger zähflüssigen Paraffinöle. — In einer Erklärung [1]) theilten Dieselben mit, dafs A. von Baeyer schon vor 18 Jahren [2]) einige Allylverbindungen der methylirten Benzole erhalten habe.

Thede [3]) hat die Bestandtheile von *Braunkohlen* nach ihrer Abstammung gesondert und die einzelnen Sorten auf ihre Abgabe von *Kreosot* bei der trockenen Destillation geprüft. Es ergab sich, dafs fossile Nadelhölzer 30 bis 35 Proc., fossile Laubhölzer 45 bis 50 Proc. und erdige Braunkohle 6 bis 11 Proc. Kreosot liefern, dessen Eigenschaften jenen des Buchenholztheerkreosots entsprechen.

L. H. Friedburg [4]) hat das *Copalharz* untersucht und da-

---

[1]) Ber. 1891, 3164. — [2]) JB. f. 1873, 351. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 800. — [4]) Chem. Centr. 1891 a, 148.

für dessen Verhalten bei der Destillation, sowie gegenüber Lösungsmitteln und Reagentien geprüft, ohne im letzteren Falle mehr anzugeben, ob überhaupt eine Einwirkung stattfand oder nicht. Copal löst sich in Anilin, dessen Homologen, Nitrobenzol, Chloroform, Phenol und Cymol. Benzaldehyd löst zwar das Harz zuerst, jedoch nachher verdickt sich die Masse sogleich. Eisessig löst Copal theilweise auf; Schwefelkohlenstoff verwandelt das Harz in eine plastische Masse, die beim Trocknen zerbrechlich wird. Chromsäure ist ohne Einwirkung, Dichromat und Schwefelsäure entwickelt unter starker Reaction einen Geruch nach trockenen Blättern von Asperula odorata. Permanganat oxydirt das Harz in der Siedehitze. Schwefel bewirkt in siedendem Copal Entwickelung von Schwefelwasserstoff; die Masse wird dabei hart und schwarz. Bei der Untersuchung des *Kauri-Copals* auf dessen Siedepunkt gab Er als Resultat eine Tabelle, enthaltend die Temperaturangaben des geschmolzenen Harzes und der sich entwickelnden Dämpfe. Bei dieser Destillation wurden zwei Flüssigkeiten erhalten, welche das specifische Gewicht 0,86 und 1,01 besafsen.

E. Valenta[1]) untersuchte das in Mexico an Stelle von Asphalt in Verwendung stehende *Chutâmaharz*. Es hat schwarzbraune Farbe, pechartige Consistenz und enthält 65 bis 75 Proc. in 95 procentigem Alkohol lösliche Bestandtheile, ferner Gummi und Verunreinigungen. Das specifische Gewicht bei 15° ist 1,2577; der Aschengehalt beträgt 2 bis 5 Proc. Durch Schmelzen mit Aetzkali entsteht daraus Protocatechusäure. Der in Alkohol lösliche Theil des Harzes läfst sich durch Schwefelkohlenstoff in einen darin löslichen und einen unlöslichen Bestandtheil zerlegen. Der erstere, *α-Harz* genannt, überwiegt an Menge und ist eine gelbbraune, glasige Masse, die sich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform und Benzol leicht löst. Kalilauge verseift dasselbe; die Verseifungszahl ist 171 bis 175, die Jodzahl 48, die Bestandtheile 74,79 Proc. Kohlenstoff, 9,07 Proc. Wasserstoff und 16,14 Proc. Sauerstoff. Das in Schwefelkohlenstoff unlös-

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 687.

liche *β-Harz* ist eine braune, colophoniumähnliche Masse, die in Alkohol, Aether, Amylalkohol und Chloroform leicht löslich, in Benzol, Toluol und Xylol schwer löslich und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Kalilauge verseift auch dieses Harz; dessen Jodzahl ist 68,8. Das Harz besteht aus 67,09 Proc. Kohlenstoff, 7,17 Proc. Wasserstoff und 25,74 Proc. Sauerstoff.

Stockmeier[1]) empfahl, zur *Entsäuerung von Dammarharz*, eine Lösung dieses Harzes in Petroleumbenzin mit einer 10 procentigen Aetznatronlösung auszuschütteln. Zur Herstellung eines *Goldbronzefirnisses* giebt man zu 1 Liter der entsäuerten Benzinlösung 500 g Bronze oder Brocat. Da die entsäuerte Lösung aus der Luft wieder rasch Sauerstoff aufnimmt und sauer wird, ist dieselbe in gut schliefsenden Gefäfsen aufzubewahren.

P. Palladino[2]) beschäftigte sich mit der *Untersuchung von Gummi arabicum und verwandten Gummiarten.* Er studirte zunächst die Bildung und Zusammensetzung der Gummiarten und theilte letztere in lösliche (Gummi) und unlösliche (Metagummi) Arten ein. Die Gummiarten sind die Verbindungen der Gummisäure und der isomeren Metagummisäure mit Kalk, Natron, Kali und Magnesia. Nach der Herkunft und der verschiedenen Eigenschaft theilte Er die Gummiarten ein in: Gummi arabicum, Kordofangummi, Sennarigummi, Senegalgummi, Suakimgummi, Geddagummi, Barberiagummi, indischen Gummi, Capgummi, australischen Gummi, Gummi von Angico und Nutzquite und Acajougummi. Er studirte ferner die Veränderungen, das Verhalten des Gummi gegen Reagentien, das Drehungsvermögen vor und nach der Behandlung mit Säuren. Die in Verwendung gekommenen Reagentien waren: Salze des Bleies, Kupfers und Quecksilbers, ferner Jod, Borax, Albumin, Orcin, Guajactinctur, Oxalsäure, Gallussäure, Tannin, Alkalisilicate, molybdänsaures Ammonium und Alkalien. Zum Schlusse besprach Er die Verfälschungen des arabischen Gummis (mit unlöslichen Gummiarten und Dextrin), sowie ihre Erkennungsmittel und theilte Analysen von 24 Handelssorten von Gummi mit.

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 174. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 21, 523 (Ausz.).

S. Rideal und W. E. Youle [1]) beschrieben in sehr eingehender Weise das *Gummi arabicum und seine Ersatzmittel*, sowie die entsprechenden Untersuchungsmethoden dieser Klebmittel. *Dextrin* kann durch die Jodreaction, *Leim* durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl [2]) in Surrogaten erkannt werden. Schwieriger ist es, Gummi arabicum von *Ghattigummi* (indischem Gummi) zu unterscheiden. Letztere Drogue absorbirt aus kochender Kalilauge weniger Kali, als Gummi arabicum. Sehr wichtig sind in diesem Falle Viscositätsbestimmungen, wozu Sie einen eigenen *Apparat* angaben. Gemische von Gummi arabicum und Ghattigummi sind zäher, als die einzelnen Gummisorten; Arabin ist im Stande, das unlösliche Metarabin des Ghattigummis zu lösen. Die Zähigkeit von Gummilösungen nimmt mit steigender Temperatur rasch ab; auch mit Zunahme der Concentration wächst die Zähigkeit, anfänglich langsam, dann rascher. Auf die Details dieser übersichtlichen Arbeit mufs verwiesen werden.

J. H. Maiden [3]) beschrieb das Vorkommen, die Beschaffenheit und die Verwendung von *Grass-Tree Gum* (von Xanthorräa hastilis, arborea, australis, Preissii, Tateana).

J. H. Mayden [4]) berichtete über das *Gummi von Ceratopetalum gummiferum* und *Ceratopetalum apetalum*. Die Zusammensetzung dieser Gummiarten war folgende:

	C. gummiferum	C. apetalum
Tannin	16,76	6,35
Phlobaphen (in Alkohol löslich)	19,5	12,21
Phlobaphen (in Alkohol unlöslich)	41,6	52,09
Cumarin	(variabel)	2 bis 3
Unreinigkeiten	2,5	2,0
Feuchtigkeit	16,7	20,47
Asche	1,8	3,44

C. Barus [5]) beschrieb die *Lösungen von vulkanisirtem Kautschuk* in verschiedenen Lösungsmitteln.

---

1) Chem. Soc. Ind. J. 10, 610. — 2) JB. f. 1888, 2611. — 3) Pharm. J. Trans. [3] 21, 902. — 4) Daselbst, S. 742. — 5) Sill. Am. J. [3] 42, 359.

Holde [1]) untersuchte ein *kautschukhaltiges Mineralöl* (Schmieröl). Die Viscosität bei 20°, bezogen auf Rüböl von 20°, betrug 7,5, bei 110° jedoch 0,1; das spec. Gewicht betrug 0,904 bei 15,6°. Der Entflammungspunkt lag bei 178°, der Entzündungspunkt bei 228°. Der Säuregehalt betrug 0,01 Proc. 50 ccm absoluter Alkohol lösten von 25 ccm Oel 2 Vol.-Proc. Ein Gemisch von 4 Thln. Aether und 3 Thln. Alkohol schied 2 Proc. Kautschuk aus dem Oele ab. Vergleichende Reibungsversuche zeigten, dafs sich das kautschukfreie Oel viel günstiger verhielt, als das kautschukhaltige.

W. Thomson und F. Lewis [2]) haben den Einflufs verschiedener *Metalle*, *Metallsalze*, *Säuren und oxydirender Substanzen auf Kautschuk* untersucht. Der hierzu verwendete Kautschuk wurde in dünnen Schichten mit Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff vulkanisirt. Das Metall wurde in Form von Feilspänen 10 Tage lang in Einwirkung auf den Kautschuk belassen und danach die Veränderung des letzteren untersucht. Es ergab sich, dafs in erster Linie das *Kupfer*, im geringeren Mafse jedoch auch Platin, Palladium, Aluminium und Blei den Kautschuk verderben. Von Salzen wirkten zerstörend die Kupferverbindungen, Jodarsen, Silbernitrat, Strontiumchlorat, Vanadinchlorür, Braunstein und Chlorwismuth; stark schädigend wirkten Ferronitrat, Natriumnitrit, Urannitrat und Ammoniumvanadat; minder stark schädigend sodann Bleichromat, Eisenvitriol, Zinkacetat, Chlorzink, Zinnoxyd, Zinnchlorid, Chromsäure und Bleiborat. Jedenfalls wirken Kupferverbindungen am verderblichsten, und verhindert die An- oder Abwesenheit von fetten oder öligen Substanzen diese Wirkung der Kupferverbindungen nicht. Im geringeren Mafse als Kupfer und dessen Verbindungen wirkt Manganoxyd ein; man mufs demnach Farben, die zum Färben wasserdichter Stoffe benutzt werden, zunächst auf die Anwesenheit dieser zerstörenden Substanzen prüfen. Die Oxyde des *Chroms* sind dagegen nicht von jener schädlichen Wirkung auf Kautschuk, wie allgemein angenommen wird. Mit Ausnahme der Salpetersäure

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 390. — [2]) Chem. News 64, 169.

wirken auch freie Säuren nicht schädigend ein, und sogar Wasserstoffsuperoxyd greift den Kautschuk nicht an. Bringt man auf ein mit Chlorschwefel vulkanisirtes Stück Kautschuk Jodarsenlösung, so entstehen braune Flecken von Jod; diese Erscheinung tritt bei nicht vulkanisirtem oder warm (ohne Chlorschwefel) vulkanisirtem Kautschuk nicht ein und kann als Erkennungsmittel für mit *Chlorschwefel* vulkanisirten *Kautschuk* dienen.

A. M. Mayer[1]) hat einige *physikalische Eigenschaften des Hartgummis* (Vulcanit, Ebonit) bestimmt. Der Coëfficient der Linearausdehnung wurde zwischen 0 und 18° zu 0,0000636 gefunden. Für die cubische Ausdehnung ergab sich die Formel $Vt = V_0 + 0{,}000182\,t + 0{,}00000025\,t^2$. Die specifische Wärme des Ebonits betrug im Mittel 0,33125, der Brechungsindex 1,568. Desgleichen wurden die diathermischen Eigenschaften des Vulcanits studirt.

E. Valenta[2]) hat, ausgehend von der Thatsache, dafs die Lichtempfindlichkeit des natürlichen Asphaltes von der Menge des darin enthaltenen Schwefels abhängt, versucht, einen *künstlichen Asphalt* herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Colophonium mit Schwefel bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung (250°) erhitzt. Die rückständige schwarze Masse verhielt sich ganz ähnlich dem syrischen Asphalt und war sehr lichtempfindlich.

Nach A. und S. de Pont[3]) gewinnt man eine *elfenbeinähnliche Masse*, wenn man 100 Thle. Aetzkalk, 300 Thle. Wasser, 75 Thle. Phosphorsäurelösung vom spec. Gew. 1,05 bis 1,07, 0,16 Thle. Calciumcarbonat, 1 bis 2 Thle. Magnesiumoxyd, 5 Thle. gefälltes Thonerdehydrat, 20 Thle. *Albumin* und 15 Thle. *Gelatine* innig mischt, den Teig nach einigen Stunden formt, in einer gelüfteten Kammer ein bis zwei Tage lang bei 15 bis 22° vortrocknet und endlich in auf 132° erhitzten Formen einem Druck von 300 kg auf 1 qm aussetzt. Nach drei- bis vierwöchentlichem Lagern ist die Masse zur mechanischen Bearbeitung bereit.

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 41, 54. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 685. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 606 (D. R.-P. 55 246).

C. Junk[1]) besprach in einem Aufsatz, betitelt „zur *Rostschutztechnik*", die Vorzüge der von der Firma Dr. Graf u. Co. zu Berlin in den Handel gebrachten *Schuppenpanzerfarbe*. Dieselbe besteht aus einem durch Ozonisirung (ohne Bleiglättebehandlung) erhaltenen Leinölfirnifs, in welchem sehr dünne, biegsame, chemisch kaum aufschliefsbare, giftfreie Schüppchen vertheilt sind.

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe).

H. Schlichter[2]) hat einen Untersuchungsgang zur qualitativen und quantitativen *Prüfung von Textilfasern und -fabrikaten* angegeben. Auf denselben kann hier nur verwiesen werden.

Die Arbeit von H. Tauss[3]) über das Verhalten des *Holzes* und der *Cellulose* gegen erhöhte Temperatur und erhöhten Druck bei Gegenwart von Natronlauge wurde auch an anderer Stelle[4]) mitgetheilt.

H. Lifschütz[5]) hat die Einwirkung von *Salpeterschwefelsäure auf Pflanzenfasern* (Hanf, Jute, Holzspäne, Stroh u. s. w.) studirt und gefunden, dafs ein bestimmtes Gemenge von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure (vom spec. Gewichte 1,34 bis 1,36, 32 Proc. Schwefelsäure und 18 bis 20 Proc. Salpetersäure enthaltend) in der Kälte oder bei gelinder Wärme (45 bis 50°) unter Gasentwickelung die Beimengungen der Cellulose theils oxydirt, theils in lösliche Form überführt, ohne dafs eine Nitrirung der letzteren eintritt. Die so behandelte Faser (Kiefernholzspäne) können dann abgewaschen, mit verdünnter Sodalösung gekocht und schliefslich gründlich gewaschen werden, worauf fast ganz reine, seideglänzende *Cellulose* resultirt, welche keine Ligninreaction mehr giebt, sehr stark und verfilzbar ist, 1,5 bis 1,8 Proc. Asche und keine Spur Nitrocellulose enthält. Das abgegossene

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 899. — [2]) Daselbst. S. 601. — [3]) JB. f. 1890, 2189 f., 2873 f. — [4]) Monit. scientif. [4] 5, 1264. — [5]) Ber. 1891, 1186.

Säuregemisch kann bis zur vollständigen Ausnutzung der Salpetersäure wiederholt verwendet werden, worauf die saure Flüssigkeit auf *Oxalsäure* mit Leichtigkeit verarbeitet werden kann. Die Ausbeute beträgt 38 bis 40 Proc. Cellulose und 29 bis 30 Proc. Oxalsäure vom Gewichte des angewendeten trockenen Holzes. Die bei der Oxydation entstehenden Gase bestehen aus salpetriger Säure, Untersalpetersäure und Stickoxyd; sie können von Neuem auf Salpetersäure verarbeitet werden. Noch ist hinzuzufügen, dafs Cellulose-Schwefelsäure (Lösung von Cellulose in Schwefelsäure) mit Leichtigkeit durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt wird.

C. F. Crofs und E. J. Bevan [1]) unterwarfen die Arbeit von J. Lifschütz [2]) einer kritischen Besprechung und theilten dann die Resultate Ihrer Untersuchung der Einwirkung sehr verdünnter *Salpetersäure* (4 bis 7 Proc. HNO_3) *auf die Jutefaser* mit. Diese Resultate sind die nachstehenden: 1. Die gelben Producte, welche bei der Einwirkung einer mäfsig concentrirten Säure auf die verholzte Faser erhalten werden, sind stark saure Verbindungen, in denen das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff ein sehr weites ist. So hat eines dieser Producte, dessen Baryum- und Calciumverbindungen analysirt wurden, die empirische Zusammensetzung $C_{25}H_{39}NO_{25}$, und haben dessen Salze die Formel $C_{25}H_{31}NO_{25}M_4$. 2. Die Jutefaser wird durch die Einwirkung der verdünnten Säure bei 50 bis 60° vollständig gespalten in Cellulose (unlöslich) und lösliche Abkömmlinge des nicht celluloseartigen Bestandtheiles; ferner entstehen Oxalsäure und gasförmige Producte. 3. Die specifische Wirkung der Salpetersäure in dieser verdünnten Form wird aufgehoben durch Zusatz von Harnstoff, wonach ihre Wirkung sich nicht mehr unterscheiden läfst von derjenigen der nicht oxydirend wirkenden Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure). Es ist demnach die salpetrige Säure ein wesentlicher Factor der Zersetzung. 4. Die Cellulosen sind verhältnifsmäfsig widerstandsfähig gegen verdünnnte Salpetersäure, durch eine concentrirtere Säure werden sie aber in *Oxycellulose* [3]) (ohne

---

1) Ber. 1891, 1772. — 2) Vgl. voranstehenden Auszug. — 3) JB. f. 1884, 1624, 1832, 1833, 1848, 1853.

Bildung von Zwischenproducten) übergeführt. 5. Nitrate der *Jutefaser*substanz bilden sich unter ähnlichen Bedingungen wie die, bei denen Baumwollcellulose nitrirt wird; drückt man die erstere durch die angenäherte Formel $C_{12}H_{18}O_9$ aus, so ist das höchste Nitrat, welches sie liefert, das *Tetranitrat*, $C_{12}H_{14}O_5(NO_3)_4$. — Weitere Untersuchungen ergaben, dafs die specifische Wirkung verdünnter Salpetersäure bei der Zersetzung der *Lignocellulose* (welche wahrscheinlich einen sechsgliederigen, geschlossenen Kohlenstoffring enthält) eine gemeinsame Reaction von Salpetersäure und salpetriger Säure ist. Wird die Jutefaser mit verdünnter Salpetersäure bei 50 bis 60° erhitzt, so findet eine stetige Entwickelung von wenig Stickoxyd und viel Stickoxydul statt; später tritt dann Blausäuregeruch auf; werden die Reactionsproducte hiernach mit Alkali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, und eine weitere Menge Blausäure wird gebildet. Oxalsäure findet sich ebenfalls unter den Producten vor. — Die bisherigen Schlufsfolgerungen über den Mechanismus der Einwirkung der Säure sind folgende: Die erste Wirkung besteht in der Hydrolyse der Verbindung an Punkten, wo Aldehydcondensation stattfindet; darauf folgt Oxydation, wobei salpetrige Säure als erstes Desoxydationsproduct auftritt. Die salpetrige Säure greift darauf die Ketonringe (Chinone) unter Bildung von Oximen an, und diese reagiren weiter mit salpetriger Säure nach der Gleichung: $X{=}C{=}NOH + O{=}NOH = X{=}CO + N_2O + H_2O$. Das Endresultat ist also die Anhäufung von Sauerstoff, wodurch die Ringe aufgespalten werden und Oxydationsproducte von niedrigstem Molekulargewicht entstehen.

A. Ihl[1]) hat Sich mit der Frage beschäftigt: „Was ist *Holzsubstanz*?" Zunächst fand Er, dafs *Zimmtaldehyd* ein normaler Bestandtheil der Holzsubstanz sei, und dafs dieser Körper begleitet sei von anderen Derivaten des Allylbenzols, wie Eugenol, Safrol, Anethol, Coniferylalkohol und *Vanillin*. Gleichwie im Zimmt ist jedoch der Zimmtaldehyd nicht im freien Zustande vorhanden, sondern gebunden an Terpene, Harze, Campherarten,

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 201; Monit. scientif. [4] 5, 1271.

Gummi und vielleicht auch an Cellulose. Durch Kochen mit Alkalien, Säuren, besonders unter Anwendung eines starken Druckes, werden diese Verbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt. — Das *Lignin* ist unter die Gummiharze (Gemenge von Gummi, Harzen und ätherischen Oelen) einzureihen. Manche Balsame und Harze des Handels geben die gleichen Farbenreactionen (mit Phloroglucin und Anilinsulfat), wie das Lignin. Die Gummiarten walten jedoch im letzteren vor. Den Hauptbestandtheil der incrustirenden Substanz des Holzes bilden die *Gummide.* Die Gummiarten des Lignins besitzen dieselben Eigenschaften wie Gummi arabicum, sie zerlegen auch Carbonate, Sulfite und Sulfide. Beim Kochen des Holzes mit Natronlauge oder mit Sulfiten werden die Gummide gespalten; die Gummiarten gehen in Lösung (bei Sulfiten als Kalksalze), die Aldehyde, Terpene polymerisiren und verflüchtigen sich, die Harze endlich bleiben im Falle der Verwendung von Calciumsulfit als Kalksalze zurück. Der Sulfitprocefs wird daher am besten verlaufen, wenn gerade so viel schwefligsaurer Kalk in Lösung verwendet wird, als zur Neutralisation der im Holze enthaltenen Gummisäuren nothwendig ist. — Zu dieser Arbeit machte M. Niggl[1]) Bemerkungen, in welchen Derselbe nachwies, dafs die meisten von Ihl angeführten Holzstoffreactionen nicht neu sind.

L. Vignon[2]) hat durch mehrstündiges Erhitzen von *Baumwolle* mit Chlorcalciumammoniak oder *Ammoniak*flüssigkeit (von 22°) auf 100 bis 200°, je nach der Einwirkungsdauer, verschiedene stickstoffhaltige Producte erhalten, ohne dafs bei denselben die wesentlichsten technisch wichtigen Eigenschaften der Baumwolle verloren gegangen wären. Eine solche *ammoniakalische Baumwolle* entwickelt beim Zusammmenbringen mit Säuren mehr Wärme als gebleichte oder ungebleichte, gewöhnliche Baumwolle und wird aufserdem von sauren Farbstoffen im erhöhten Mafse angefärbt.

A. Haufsner[3]) hat durch Ziegelbauer zwei Sorten von

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 298. — [2]) Compt. rend. 112, 487; Bull. soc. chim. [3] 5, 472. — [3]) Dingl. pol. J. 279, 95.

Kalkstein's *Ammonin*, welches zur Darstellung von *Ammonincellulose* [1]) dienen soll, untersuchen lassen. Die folgenden Resultate zeigen, dafs es sich hierbei im Wesentlichen um ein Verfahren der Herstellung von Natroncellulose handelt.

	Probe I zur Hadernwäsche Proc.	Probe II zur Cellulosedarstellung Proc.
Feuchtigkeit	3	4
Feuchtigkeit + organische Substanz (Glühverlust)	7	9
Kieselsäure	30	21
Thonerde mit etwas Eisen	7	5
Kalk (kohlensaurer)	28	25
Alkalien (gerechnet als Natron)	16	22
Salzsäure	3	1,5
Schwefelsäure	3	3,0
Schwefel	1	1,5
Kohlensäure, an Alkali gebunden	5	13,0

In Dingler's Journal [2]) wurden die Vortheile der *Leimung der Papierfaser mit Ammoniumalbumin* [3]) besprochen.

J. Wunder [4]) hat Versuche über die *animalische Leimung des Papieres*, insbesondere zu dem Zwecke ausgeführt, ein wasserdichtes Papier zu erlangen. Er fand, dafs in Natronlauge zerfallene *thierische Häute*, nach der Behandlung der rückständigen Fasern mit Alaun, ein Material abgeben, welches, der Papiermasse zugesetzt, ein sehr festes Papier liefert. Solche Papiere waren aber nur dann beeinflufst, wenn bei dessen Herstellung auf 2 Aeq. Aetznatron 1 Aeq. Alaun genommen wurde. Es zeigte sich dann, dafs unter Verwendung von basischem Thonerdesulfat, [$Al(SO_4)(OH)$], oder Thonerdeacetat (Thiosulfit, Sulfit, Chromat) beim Leimen der Papierfaser mit animalischem Leim, günstige Resultate zu erzielen sind. Basirend auf diese Beobachtung beschrieb Er dann die Leimung der fertigen Papiere und die Leimung des Papierstoffes im Holländer.

---

[1]) JB. f. 1890, 2876. — [2]) Dingl. pol. J. 279, 298; Monit. scientif. [4] 5, 1289. — [3]) Vgl. E. Muth, JB. f. 1890, 2879. — [4]) Chemikerzeit. 1891, 702.

Prud'homme[1]) hat Versuche über das *Bleichen von Baumwolle mit Wasserstoffsuperoxyd* ausgeführt, wobei Er die von H. Koechlin[2]) angegebene Methode des Bleichens unter Zusatz von gebrannter Magnesia in den Kreis Seiner Untersuchungen zog. Magnesia, Zinkoxyd und Cadmiumoxyd reagiren hiernach mit Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Hyperoxyden, welche relativ beständig sind. In jenen Fällen, in welchen man das Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Flüssigkeit zur Anwendung bringen mufs, ist es unbedingt vorzuziehen, Magnesia oder Zinkoxyd statt Aetznatron oder Ammoniak anzuwenden. Die Peroxyde des Magnesiums und Zinks sind stabiler als das Wasserstoffsuperoxyd und reguliren besonders in der Hitze die Abgabe des activen Sauerstoffs. Aetznatron befördert nur die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes, und Ammoniak wird durch letzteres zu salpetrigsaurem oder salpetersaurem Salz oxydirt. Auch *Fette* und *Fettsäuren* werden von dem Gemische aus Wasserstoffsuperoxyd und Magnesia angegriffen, wobei eine Verseifung und Oxydation, resp. nur eine Oxydation unter Auftreten von Kohlensäure zu beobachten ist.

Die Arbeit von C. F. Crofs und E. J. Bevan[3]) über die chemischen Vorgänge beim *Bleichen mit Hypochloriten* wurde auch an anderer Stelle[4]) mitgetheilt.

H. Stockmeier[5]) beschrieb die Verwendung der *Bleichmittel* in der Industrie.

R. Williams[6]) hat Untersuchungen über die *Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von grauen Stoffen* und dem Verhalten derselben gegen *Mehlthau* ausgeführt. Der Mehlthau entwickelt sich danach nur auf solchen Stoffen, welche stark mit Appreturmitteln (Stärke) beschwert sind. Die Gegenwart von gewissen anorganischen Mitteln, insbesondere von *Chlorzink*, wirkt preservirend.

E. Knecht[7]) hat gefunden, dafs zum *Carbonisiren gemischter*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 677; Compt. rend. 112, 1374. — [2]) JB. f. 1890, 2886. — [3]) Daselbst, S. 2886 f. — [4]) Monit. scientif. [4] 5, 156. — [5]) Daselbst, S. 162. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 227. — [7]) Daselbst, S. 230.

Woll- und Seidengewebe, unter Zerstörung der Wolle, die Stoffe entweder mit verdünnten Alkalilaugen behandelt werden können, oder dafs man die Gewebe mit reinem Wasser auf 130° erhitzt, wodurch die Seide nicht angegriffen, die Wollfasern jedoch zerstört werden.

Ein Anonymus [1]) berichtete über das *Oxydiren der Wollfaser* und ein Umgehen des Präparirens (Chloren) derselben beim Wolldruck. Bei der Präparation der Wollfaser mit Kaliumpermanganat behufs des Oxydirens der Wollfaser nach Soxhlet [2]) wurden nur ungenügende Resultate erzielt. Auch das Einführen des Permanganates in die Druckfarben, um locale Oxydationen hervorzurufen, erwies sich als falsch, da das Permanganat seinen Sauerstoff sofort an die Druckfarbe abgiebt. Gute Resultate wurden jedoch erhalten, wenn man den Druckfarben Natriumchlorat mit wenig Vanadiumchlorür hinzufügte.

L. Vignon [3]) hat gefunden, dafs die zwei wichtigsten Bestandtheile der *Seide* (von Bombyx mori), der *Seidenleim* in Natronlösung und das *Fibroïn* in salzsaurer Lösung, ein bemerkenswerthes *Drehungsvermögen* für das polarisirte Licht zeigen (—40°).

L. Vignon und P. Sisley [4]) haben Studien über *nitrirte Seide* gemacht. Die intensivste Farbe auf dieser erhält man durch Behandeln der Faser in einer verdünnten Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,133 während einer Minute bei einer Temperatur von 45°. Nach dem gründlichen Waschen mit Wasser ist die Seide licht- und luftecht gelb gefärbt; die Färbung wird beim Behandeln mit Alkalien bedeutend dunkler, wird jedoch beim nachträglichen Einlegen in Säuren in ihrer ursprünglichen Nüance wieder hergestellt. Reine, salpetrigsäurefreie Salpetersäure färbt die Seide unter denselben Bedingungen nicht gelb; setzt man aber zu der Säure etwas Natriumnitrit, so tritt sofort die intensive gelbe Farbe hervor, und zwar ist die Färbung um so stärker, je concentrirter das Bad, je gröfser dessen Gehalt

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 1674. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 2822. — [3]) Compt. rend. 113, 802. — [4]) Daselbst, S. 701; Bull. soc. chim. [3] 6, 898.

an salpetriger Säure und je höher die Temperatur ist. Die auf letzterem Wege erhaltene Färbung wird durch Alkalien bedeutend dunkler, und zwar mit Ammoniak am schwächsten, mit Baryt am stärksten (roth); dabei wird das Alkali von der Seide gebunden und ist die Causticität des letzteren ohne Einfluſs auf die Intensität der Färbung. Andererseits wird Seide in einer Lösung von salpetriger Säure nur schwach gelb gefärbt; die Färbung ist sehr unbeständig, indem sie am Licht oder durch kochendes Wasser, kochenden Alkohol oder auch Alkalien mehr oder weniger braun wird, ohne daſs Stickstoff entweicht. In salpetriger Säure, oder in Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd behandelte Seide wird jedoch sehr rasch durch Einlegen in Salpetersäure in beständiger Weise gelb gefärbt. Dieselbe Wirkung wie die Salpetersäure äuſsert in diesem Falle auch ein Gemenge von Kaliumpermanganat und Salzsäure. Der Färbevorgang erheischt demnach die Anwesenheit von Stickoxyd, Stickstoffdioxyd oder salpetriger Säure und jene von Salpetersäure als Oxydationsmittel. Die gelb gefärbte Seide wird langsam in sauren Lösungen von Zinnchlorür oder Chromchlorür, nicht aber durch alkalische Reductionsmittel entfärbt. Beim Erhitzen zersetzt sich die nitrirte Seide, ohne Explosion, unter Verkohlen, wobei der Geruch nach verbranntem Horn auftritt. Lösungsmitteln gegenüber verhält sie sich ähnlich der reinen Seide, mit der einzigen Ausnahme, daſs sie in concentrirter Schwefelsäure zu einer viscosen Masse aufquillt. Reine Seide und die daraus dargestellte nitrirte Seide enthielten:

	Reine Seide	Nitrirte Seide
Kohlenstoff	48,3 Proc.	46,8 Proc.
Wasserstoff	6,5 „	6,5 „
Stickstoff	19,2 „	21,6 „
Sauerstoff (Differenz) . .	26,0 „	25,1 „

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure entsteht somit ein Nitrosoderivat, welches durch die Salpetersäure zu einem Nitrokörper, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure oder Oxalsäure, oxydirt wird.

W. Fahrion[1]) besprach die verschiedenen Ansichten über

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 172.

die *Theorie des Sämischgerbprocesses*, speciell die „gerbende Substanz" des Thranes oder den *„Dégrasbildner"* [1]); Er ist der Ansicht, dafs letztere Substanz eben nichts anderes ist als ein Gemisch von Oxyfettsäuren, welches in reinem Zustande vollständig frei von Stickstoff ist. Er fand, dafs alle ungesättigten *Fettsäuren*, wenn sie in Form ihrer Glyceride mit Salpetersäure behandelt werden — im freien Zustande werden sie direct nitrirt — in *Oxyfettsäuren* übergehen, welche sämmtlich in Petroleumäther unlöslich und dadurch leicht von den Oxydationsproducten der Stearinsäure und Palmitinsäure zu trennen sind. Behandelt man sie von Neuem mit Salpetersäure, so liefern sie *Nitrooxyfettsäuren*, eine Classe von bis jetzt noch nicht dargestellten Körpern, welche durch ihre physikalischen Eigenschaften, sowie durch ihren Stickstoffgehalt, geeignet sind, Schlüsse auf die Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren zu ziehen, von denen sie abstammen. — In einem zweiten Aufsatze [2]) vertheidigt W. Fahrion Seine Oxydationstheorie gegen neuere Einwände von W. Eitner [3]).

S. Rideal und A. P. Trotter [4]) haben Versuche mit dem von Groth im Jahre 1888 [5]) vorgeschlagenen *Gerbeprocefs*, bei welchem die Häute in der Gerbstofflösung bewegt werden und gleichzeitig ein *elektrischer* Strom das Bad durchläuft, ausgeführt, sowie hierbei sehr zufriedenstellende Resultate erhalten.

R. Jahoda [6]) hat die *Veränderungen des Gerbstoffgehaltes in einigen Gerbematerialien* bestimmt, wenn letztere im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt waren. Am auffallendsten ist die Veränderung an der Fichtenrinde, bei welcher der Gerbstoffgehalt durch Oxydation bis zu einer bestimmten Gröfse abnimmt.

Nach A. Foelsing [7]) sollen zur *Klärung und Entfärbung* die auf 4° Bé. (bei 17°) gebrachten *Gerbstoffextracte und Lohbrühen* bei einer Temperatur von ungefähr 60° unter Umrühren mit einer Lösung von *Kaliumantimonoxalat* oder einem ähnlichen Antimonsalz behandelt werden. Die hierdurch ausgeschiedenen

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 185 (Ausz.). — 2) Daselbst, S. 634. — 3) Der Gerber, Nr. 409. — 4) Chem. Soc. Ind. J. 10, 425. — 5) Nicht in den JB. übergegangen. — 6) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 104. — 7) Ber. (Ausz.) 1891, 175 (D. R.-P. 53 398).

Harz-, Schleim- und Farbstoffantheile entfernt man nach dem Abkühlen durch Filtration. Auf 1000 Liter Brühe nimmt man 1 kg des Kaliumantimonoxalates.

F. Jean [1]) beschrieb die *Fabrikation der Lohbrühen und Gerbstoffextracte.*

H. Gutknecht [2]) theilte eine Methode der *Abscheidung von Catechin* aus dem Catechu mit. Danach wird Gambir-Catechu mit nassen Messern in handgrofse Stücke zerschnitten, dann in kaltem Wasser aufgeweicht und durchgeknetet, auf Wolltücher gegossen und mehrmals mit kaltem Wasser aufgewaschen. Im Filtrate findet sich die Catechugerbsäure, im Rückstande Catechin neben Unreinigkeiten und Oxydationsproducten. Dieser Rückstand wird zu kleinen Partien in heifsem Wasser gelöst, rasch durch Wolltücher filtrirt und das Filtrat rasch abgekühlt; es scheidet sich dann das Catechin in gelbweifsen Nädelchen aus. Soll das Präparat weifs sein, so genügt es, die heifse, wässerige Catechinlösung so lange mit Bleiessig zu versetzen, bis die Flüssigkeit farblos ist. Catechin wird durch schwache Säuren oder geringe Mengen sauer reagirender Salze (am besten Borsäure) bei etwa 100° in ein sehr rein färbendes Product übergeführt, das jedoch nicht mehr krystallisirt.

A. Klinger und A. Bujard [3]) berichteten über die *Canaigrewurzel*, ein neues, von Rumex hymenosepalus (in Neu-Mexico, Arizona und Südcalifornien wild wachsend) abstammendes *Gerbmaterial und über Gerbstoffbestimmungen.* In der Canaigrewurzel fanden Sie (bei 100° getrocknet) 33,62, 42,14 und 40,80 Proc. Gerbstoff, je nach der von Ihnen verwendeten Bestimmungsmethode. Sie besprachen ferner die verschiedenen Gerbstoffbestimmungsmethoden und hoben besonders die Vorzüge der Methode von Gantter [4]) hervor.

J. Mayrhofer [5]) *untersuchte ein Leder* von anormaler Beschaffenheit (brüchig), welches sich nahezu vollständig in heifsem

---

[1]) Monit. scientif. [4] 5, 913. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 959. — [3]) Zeitschrift angew. Chem. 1891, 513. — [4]) JB. f. 1889, 2455 f. — [5]) Chem. Centr. 1891a, 175.

Wasser auflöste. Kaltes Wasser löste den vierten Theil desselben auf; die Lösung reagirte stark sauer. Von dem in kaltem Wasser gelösten Theil war nahezu die Hälfte unverbrennlich (Asche); ferner waren darin 0,35 Proc. Schwefelsäure, 0,30 Proc. Kalk, 8,13 Proc. Phosphorsäure und Spuren von Thonerde vorhanden. Zum Quellen des Leders war demnach Phosphorsäure verwendet worden.

H. Koechlin und E. Knecht[1]) haben eine Methode zum *Färben von Leder mit Alizarinfarben* angegeben. Danach wird das Leder erst mit einer alkalischen (ammoniakalischen) Lösung des Farbstoffes versehen (gebürstet), hierauf mit einer Beizflüssigkeit behandelt und derart der Farblack entwickelt. Hierbei ist es rathsam, basische Salze als Beizen zu verwenden, um eine Abscheidung des Alizarinfarbstoffes zu verhindern.

O. N. Witt[2]) hat auf Grund zahlreicher Beispiele, welche sich weder durch die chemische noch durch die mechanische *Theorie des Färbeprocesses* erklären lassen, eine neue Theorie für diesen Procefs aufgestellt, nach welchem die Vorgänge beim Färben als *Lösungserscheinungen* aufzufassen sind. Ein Farbstoff geht beispielsweise aus seiner wässerigen Lösung an Seide, weil er in letzterer Faser leichter löslich ist, als im Wasser; wird die so gefärbte Seide jedoch mit einem Mittel behandelt, welches den Farbstoff leichter löst, als die Seide dies vermag, so geht der Farbstoff wieder in Lösung (ein Beispiel für Seide wäre Fuchsin und Alkohol). Auch die Aenderung der Farbennüancen beim Färben mit substantiven Farbstoffen hat Analoga in der Aenderung der Farbe verschiedener Substanzen (Jod in Chloroform, Ueberchromsäure in Aether, Isonitrolsäuren in Benzol) bei verschiedenen Lösungsmitteln.

Prud'homme[3]) hat Untersuchungen über *zusammengesetzte Beizen* ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Es existiren keine guten einfachen Beizen; 2. alle Oxyde können als Beizen functioniren, wenn man wenigstens zwei derselben

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 230. — [2]) Monit. scientif. [4] 5, 694. — [3]) Daselbst, S. 257; Compt. rend. 112, 236.

combinirt; 3. in jeder Gruppe der Mendelejeff'schen[1]) Tabelle ist, wenn man die Glieder der geraden und ungeraden Perioden betrachtet, eine continuirliche Aenderung in den Nüancen der Farblacke von Blau nach Roth, oder von Roth nach Blau wahrzunehmen; 4. in jeder Periode, von der ersten bis zur vierten Gruppe, ist ein Fortschreiten gegen Roth, und nach der fünften sodann ein solches gegen Blau zu beobachten; 5. die vierte Gruppe repräsentirt aber nicht ein reines Maximum, da die derselben zugehörigen Nüancen mehr gelb und orange sind.

J. Mullerus[2]) beschrieb die Anwendung der *schwefligsauren Metalloxydverbindungen* (Sulfite des Chroms, Eisens und Aluminiums) *in der Indiennefabrikation* und brachte Recepte für Mordants, welche diese Salze enthalten. Er betonte, daſs man bessere Resultate erhalte, wenn man Chromdisulfit nicht allein, sondern im Gemenge mit anderen Disulfiten anwende.

V. H. Soxhlet[3]) beschrieb einige Anwendungen der *Permanganate in der Färberei.* Zunächst wird das Bleichen der *Wolle, Seide* und insbesondere der *Jute* mit Vortheil mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Chlormagnesium vorgenommen. Eine weitere Anwendung findet das Kaliumpermanganat in der Erzeugung von *Anilinschwarz* und der Herstellung dunkler *Indigo*färbungen auf Wollgarn. Ein mit einer 7procentigen Permanganatlösung (welcher 1 Proc. Chlormagnesium zugesetzt wurde) behandeltes Wollgarn giebt, in die gleiche Küpe gehängt, ein um 40 bis 50 Proc. besseres Resultat, als unpräparirte Wolle. Eine weitere Verwendung findet das Permanganat bei der Oxydation von Pflanzenfarbstoffen (besonders Blauholz) und deren Extracten; die derart behandelten Farbstoffe geben jedoch gewöhnlich trübe Töne. Auch den Farbbädern aus Blau- oder Rothholz kann man mit Vortheil etwas Permanganat hinzufügen. Endlich dient das Permanganat auch zum Braunfärben von Haaren und Holz.

A. Wöscher[4]) besprach in einem Aufsatze die *Wetterechtheit* der auf Textilstoffen angebrachten *Farben.*

---

[1]) JB. f. 1871, 5 f. — [2]) Chemikerzeit. 1891, 914. — [3]) Daselbst, S. 328. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 211.

J. Heintze[1]) theilte als Beitrag zur *Geschichte des Ultramarins* mit, dafs Friedrich August Köttig, Vorstand des Laboratoriums der königlichen Porcellan-Manufactur in Meifsen, bereits im Frühjahre 1829 seine vortrefflichen Ultramarinfarben im Grofsen erzeugte. Heintze beschrieb auch eingehend das in Meifsen geübte Verfahren zur Herstellung von Ultramarinfarben.

Ph. de Clermont und H. Guiot[2]) empfahlen die Verwendung des grünen, entwässerten *Mangansulfürs als Farbe* im Kattundruck, Tapetendruck und in der Oelmalerei. Die Herstellung dieser Farbe gelingt leicht, wenn man den Niederschlag von Schwefelmangan erst in der wässerigen Flüssigkeit kocht, bis er in ein grünes, leicht oxydirbares Pulver übergeht und nunmehr dieses grüne Pulver sodann in einem indifferenten Gase (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak) auf mäfsige Temperatur erhitzt. Das so gewonnene Sulfür ist an Licht und Luft vollständig haltbar.

C. O. Weber[3]) beschrieb in einer Reihe von Artikeln in ausführlicher Weise die *Technik der Chrompigmente*.

G. Buchner[4]) hat gefunden, dafs bei der Oelmalerei, also unter dem Schutze des trocknenden Oeles, die *α- und β-Modificationen des Cadmiumsulfides*[5]) unveränderlich sind am Lichte, dafs aber für die Aquarellmalerei, wobei die Farbe in mehr oder weniger trockenem und ungeschütztem Zustande dem Lichte ausgesetzt ist, dem Cadmiumsulfid nicht die gleiche Beständigkeit innewohnt, dafs aber dieses besonders für das halbcitronengelbe (α-) Cadmiumsulfid gilt. Die von L. L. de Koninck und E. Prost[6]) entdeckte lösliche (colloïdale) Modification bezeichnet Buchner mit γ. Er fand ferner eine vierte, die *δ-Modification des Cadmiumsulfides*. Dieselbe entsteht als voluminöser Niederschlag beim Fällen einer ammoniakalischen Cadmiumhydroxydlösung mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Sie bildet nach dem Trocknen eine amorphe, dunkelrothbraune Masse

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 43, 98. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 5, 480. — [3]) Dingl. pol. J. 279, 139, 210, 232, 284; 282, 138, 183, 206; Monit. scientif. [4] 5, 1179. — [4]) Chemikerzeit 1891, 329. — [5]) JB. f. 1887, 536 f. — [6]) Daselbst, S. 537.

von glasigem, harzartigem Bruch, welche beim Verreiben ein rothbraunes, sandartig anzufühlendes hartes Pulver giebt. Diese Modification scheint auch zu entstehen, wenn die α- und β-Modification, mit Schwefelpulver gemengt, stark geglüht wird. Nach dem Auswaschen und Suspendiren in Wasser geht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff diese Modification in die lösliche γ-Modification über; umgekehrt geht diese letztere bei der Coagulation in die δ-Modification über.

J. Mullerus[1]) beschrieb die Bereitung und Verwendung des *Argentins im Zeugdruck*. Die Bereitung geschieht entweder durch Einhängen von Zinkfolien in eine mit Zinnsalz versetzte Chlorzinklösung und gründliches Waschen des erhaltenen Zinnschwammes, oder durch Fällen von Zinnsalz mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure, Fällen des Zinnschwammes mit Zinkfolien unter Vermeidung jeder Erwärmung, und gründliches Waschen des Schwammes mit Wasser. Das Argentin wird mit Caseïn fixirt, erhält seinen Glanz jedoch erst auf einem heifsen Frictionskalander. Gefärbte Waare wird vor dem Druck mit Dextrin appretirt. Der Argentindruck bereitet grofse Schwierigkeiten wegen des Verlegens der Gravüre der Druckwalze und des Anhaftens an der Rakel.

L. Vignon[2]) hat die *Bildung der Farblacke* zu studiren begonnen und hierfür zunächst die Einwirkung der Zinnsäure und Metazinnsäure auf *Phenosafranin* untersucht. Es ergab sich, dafs die Zinnsäure etwa 64 Proc. des angewendeten Safranins gebunden hatte, während die Metazinnsäure mit dem Farbstoff keinen Lack bildete. — Derselbe[3]) besprach auf Grund Seiner bisher gewonnenen Resultate[4]) die *Vorgänge beim Färben*; Er ist der Ansicht, dafs, mit Ausnahme der Tetraazofarbstoffe (direct färbenden Baumwollfarbstoffe), sich der Vorgang beim Färben mit sämmtlichen Farbstoffen und allen Fasern auf einfachem chemischen Wege erklären läfst, nämlich durch den Vorgang der Salzbildung.

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 1125. — [2]) Compt. rend. 112, 580; Bull. soc. chim. [3] 5, 474. — [3]) Compt. rend. 112, 623; Bull. soc. chim. [3] 5, 557. — [4]) Vgl. JB. f. 1890, 272, 273 und die voranstehenden Auszüge.

C. O. Weber[1]) hat bezüglich der *Herstellung der Farblacke* die Mengen von Tannin bestimmt, welche von den bekannteren basischen Theerfarbstoffen gebunden werden.

J. Persoz[2]) hat *in Benzin, Terpentin und Schwefelkohlenstoff lösliche, basische Theerfarbstoffe* hergestellt, indem Er die Farbstoffbasen in einem Gemenge von Oelsäure und Alkohol auflöste, oder die Farbstoffe selbst mit Marseiller Seife umsetzte. Die Benzinlösungen mancher solcher Farben (Lichtblau) sind in der Wärme wenig beständig. Diese Producte sollen für Buchdruckfarben, Lacke, Firnisse u. s. w. Verwendung finden.

V. H. Soxhlet[3]) besprach in einem Aufsatze die Mittel, welche zur *Erhöhung des Färbevermögens der Farbholzextracte* dienen; Er hat gefunden, dafs ein geringer Zusatz von Ferricyankalium das Färbevermögen des Blauholzextractes wesentlich erhöht. Das Gleiche gilt auch für Rothholz-, Gelbholz- und Quercitronextracte.

E. Donath[4]) untersuchte zwei Sorten von *gefälschtem Cochenillecarmin* des Handels. Die eine Sorte bestand aus dem Bleioxyd-Thonerdelacke des Eosins, gemischt mit Bleisulfat, die zweite aus dem Barytlack des rothen Corallins (Paönin).

J. J. Arnaudon[5]) besprach in einem Artikel einige *natürliche gelbe Farbstoffe* und deren Mutterpflanzen, insbesondere die Farbstoffe der Berberideen, Menispermaceen, Xanthoxyleen, Rutaceen, Diosmeen, Ranunculaceen, Apocyneen, Anonaceen, Papaveraceen, Gentianeen, Compositen, Leguminosen und Anacardiaceen.

V. H. Soxhlet[6]) schrieb einen Aufsatz über die gemeinschaftliche *Anwendung von vegetabilischen und Theerfarbstoffen* zur Erzielung echter Farbtöne. Aus demselben sei nur erwähnt, dafs sich die vegetabilischen Farbstoffe auf mit Benzidinfarbstoffen gefärbten Fasern ohne Beizen fixiren lassen.

Nach einem weiteren Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein[7]) entstehen *Farbstoffe der Indigoreihe*, wenn man die homologen oder substituirten Phenyl-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 896. — [2]) Chem. Centr. 1891 a, 387. — [3]) Chemikerzeit. 1891, 1490. — [4]) Daselbst, S. 522. — [5]) Monit. scientif. [4] 5, 483. — [6]) Chemikerzeit. 1891, 844. — [7]) Ber. (Ausz.) 1891, 850 (D. R.-P. 58276).

glycine der im Patente 54626 [1]) beschriebenen Behandlung unterwirft. Diese *Phenylglycine* erhält man im Allgemeinen durch Einwirkung von Monochloressigsäure (1 Mol.) auf ein aromatisches, primäres oder secundäres Amin (2 Mol.). Besonders hierzu geeignet erscheinen die *Glycine des o-Toluidins* [2]) und des *Monoäthylanilins*; letzteres bildet ein dickes, gelbliches, in Wasser lösliches Oel. Die daraus dargestellten Indigofarbstoffe gleichen im Wesentlichen dem Indigo. Sie sind in Alkohol wenig, in heifsem Anilin leicht löslich und geben mit rauchender Schwefelsäure behandelt in Wasser lösliche Sulfosäuren.

Dieselbe Fabrik [3]) hat ein neues Verfahren zur Darstellung von *künstlichem Indigo* angegeben. Danach liefert die aus Anthranilsäure und Monohalogenessigsäure entstehende *Phenylglycin-o-carbonsäure*, $(CO_2H)-C_6H_4NHCH_2CO_2H$ [4]), beim Erhitzen ihrer Salze mit Alkalien oder alkalischen Erden auf 200° eine Leukoverbindung, deren alkalische Lösung an der Luft Indigo abscheidet; in saurer Lösung liefert diese Leukoverbindung mit Oxydationsmitteln (Eisenchlorid) ebenfalls Indigo.

A. Scheurer [5]) hat bei Prüfung eines Vorschlages, dahingehend, die Schwächung der Gewebsfaser beim *Aetzen von Indigo* durch vorherige Präparation des küpenblauen Gewebes mit Wasserglas hintanzuhalten, gefunden, dafs das letztere das Gewebe in ungenügendem Grade schützt. Scheurer hat sodann den Einflufs der beim Aetzen von küpenblauen Geweben üblichen Operationen auf die Festigkeit der Gewebsfasern studirt und zunächst gefunden, dafs mit zunehmender Zeitdauer die Schwächung der Fasern durch die Behandlung mit Soda auf fertig geätztem Küpenblau sich steigert. Weitere Versuche haben gezeigt, dafs die Widerstandsfähigkeit, welche man durch Veränderung der Concentration, sowie der Temperatur des Aetzbades (so weit man 60° nicht übersteigt) erlangt, keine Möglichkeit zeigt, die Schwächung des Gewebes in beträchtlichem Mafse zu verhüten. Versuche endlich,

---

[1]) JB. f. 1890, 2904 f. — [2]) JB. f. 1880, 537 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 498 (D. R.-P. 56273). — [4]) Vgl. JB. f. 1888, 1962 f. — [5]) Chemikerzeit. 1891, 1831.

welche ausgeführt wurden, um durch andere Zusätze (organische Substanzen, Metallsalze) die Schwächung der Gewebe zu vermindern, ergaben, dafs sich am besten die Zusätze von Alkohol (vorgeschlagen von Brandt) oder von Glycerin (vorgeschlagen von H. Koechlin) bewährt haben.

H. Gutknecht[1]) gab folgende Recepte für die Herstellung des *Blauholzpräparates „Indigo-Ersatz“* an: 100 kg reines Blauholzextract von 25° Bé. und 25 kg rohes Glycerin werden gemischt und im Wasserbade auf 80° erwärmt. Dann läfst man eine Oxydationsmischung langsam tropfenweise zufliefsen, indem man unter Umrühren die Temperatur auf 100° steigert. Die genannte Mischung bereitet man, indem man 15 kg Chromalaun und 8 kg Kaliumdichromat in 50 kg heifsem Wasser löst und der abgekühlten Lösung 12,6 kg Salzsäure von 20° Bé. hinzusetzt. Nach beendigtem Eintragen der Oxydationsmischung läfst man die Masse noch eine viertel bis eine halbe Stunde bei 100° stehen und zieht sie dann zum Erkalten ab. Statt Glycerin kann man für sie auch Traubenzucker nehmen. Durch Verdünnen dieses Productes und Zusatz von Glycose, eventuell Absättigen mit etwa $^1/_2$ Proc. Natriumcarbonat erhält man aus 100 g etwa $1^1/_2$ Liter gute *Tinte*. Läfst man den Indigo-Ersatz mit etwa 12 Proc. Natriumdisulfit von 40° Bé. acht Tage lang stehen, so erhält man eine gute Druckfarbe für Schwarz auf Baumwolle.

V. H. Soxhlet[2]) hat gefunden, dafs Indigocarmin beim acht- bis zehntägigen Stehen mit überschüssigem Ammoniak in verschlossenen Gefäfsen in ein Gemenge eines grünen und gelben Farbstoffes, das *Indigo-Grün*, übergeführt werden kann, welches, der Berzelius'schen Viridinschwefelsäure nahekommend, doch nicht identisch mit derselben ist. Nach dem leichten Ansäuern der grünen Flüssigkeit und Aussalzen derselben erhält man eine Paste, welche keinen Kupferglanz besitzt, in warmem Wasser leicht löslich ist und weifse Garne grün anfärbt. Die Färbeoperation selbst geht leicht von statten; die erzielten Färbungen sind so lichtecht wie jene des Indigocarmins, jedoch waschechter.

---

[1]) Chemikerzeit. 1891, 979. — [2]) Daselbst, S. 913.

Versuche, Indigocarmin unter Druck mit Ammoniumcarbonat zu behandeln, hatten negativen Erfolg; dagegen giebt die Behandlung der Verbindung mit Ammoniak und caustischer Sodalösung eine Gelbfärbung, die jedoch praktisch kaum verwerthbar sein dürfte.

Nach Angabe der Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main [1]) giebt auch derjenige in Spiritus lösliche Farbstoff des rohen *Indulins*, welcher mit organischen Säuren keine beständigen, löslichen Salze liefert, beim Schmelzen mit aromatischen Diaminen, besonders mit *p-Phenylendiamin*, werthvolle, *in Wasser lösliche*, *indulinartige Farbstoffe* [2]). Das im Rohindulin vorhandene, angeführte, in Spiritus lösliche *Indulin*, $C_{18}H_{15}N_{3}$, ist ähnlich, jedoch nicht identisch mit dem Azodiphenylblau von Hofmann und Geyger [3]); nicht nur die Farbe der alkoholischen Lösungen der Basen und ihrer Chlorhydrate ist verschieden, sondern auch das Verhalten der Körper gegen concentrirte Schwefelsäure. Das *Azodiphenylblau* giebt nämlich bei 15° leicht eine Sulfosäure, während das Indulin unter den gleichen Bedingungen unangegriffen bleibt. Das letztere unterscheidet sich auch von dem Indulin, $C_{36}H_{27}N_{5}$, durch die Farbe der alkoholischen Lösungen der Basis und des Chlorhydrates.

Nach einem Patente der Farbenfabriken, vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld [4]) erhält man einen in Wasser löslichen, *indulinartigen Farbstoff* von grofsem Färbevermögen [5]), wenn man *p-Phenylendiamin* auf *Azobenzol* in Gegenwart von etwas Chlorammonium, Oxalsäure oder salzsaurem p-Phenylendiamin bei 150 bis 180° einwirken läfst. Die Reaction ist beendet, sobald sich eine Probe vollständig und leicht in verdünnter Salzsäure auflöst. Der Farbstoff wird durch wiederholtes Auflösen und Aussalzen gereinigt; er bildet ein in heifsem Wasser mit violetter Farbe lösliches, amorphes Pulver. Azobenzol und p-Phenylendiamin allein reagiren nicht auf einander. Wird an Stelle

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 381 (D. R.-P. 54617). — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 2194 und f. 1890, 2902. — [3]) JB. f. 1872, 677. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 137 (D. R.-P. 53198). — [5]) Vgl. JB. f. 1886, 2194.

des Azobenzols *Azotoluol* verwendet, so erhält man neben einem löslichen einen unlöslichen Farbstoff.

Kalle und Comp.[1]) haben die *Rosindone*, $C_{22}H_{14}N_2O$[2]), $C_{23}H_{16}N_2O$ (aus Iso-o- und p-tolylrosindulin) und $C_{26}H_{16}N_2O$ (aus Iso-α-naphtylrosindulin) durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (mit 30 Proc. Anhydrid) auf 100 bis 130° in *Sulfosäuren* übergeführt, welche werthvolle Farbstoffe für Wolle und Seide repräsentiren. Die Alkali- und Ammoniumsalze dieser Sulfosäuren krystallisiren in goldglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich sind. Ihre Färbungen auf Seide zeigen lebhafte Fluorescenz. Zum Sulfuriren können anstatt rauchender Schwefelsäure auch Schwefelsäuremonochlorhydrin oder ähnliche Sulfurirungsmittel angewendet werden.

S. Grawitz[3]) empfahl bei der Erzeugung von *Anilinschwarz* auf dem Färbewege den Zusatz von Acetaten der Alkalien oder alkalischen Erden zur Anilinschwarzmischung. Die besten Resultate bekommt man mit $^3/_4$ Aeq. der verwendeten Menge Anilinchlorhydrat an Acetat.

W. Evans[4]) beschrieb die Herstellung von *nicht abrufsendem Anilinschwarz*. Ein Abrufsen tritt nur dann ein, wenn sich während oder vor dem Imprägniren in der Flüssigkeit schon Anilinschwarz bildet. Um dieses zu verhüten, müssen die einzelnen vollständig erkalteten Lösungen gut gemischt werden und ist zu grofse Acidität der Lösungen (durch Abstumpfen der Anilinsalzlösung mit Anilinöl) zu vermeiden.

E. Knecht[5]) versuchte das unlösliche *Tartrazin*[6]) auf der thierischen Faser herzustellen und hat zu diesem Zwecke Seide oder Wolle in einer Lösung von Dioxyweinsäure[7]) mit Phenylhydrazin erhitzt. Der entstehende Niederschlag setzte sich in der That in der Faser ab, doch zeigte es sich, dafs die entstandene Färbung gegen Seife noch weniger widerstandsfähig ist, als die mit dem Handelsfarbstoffe (Sulfosäure) erzeugte.

---

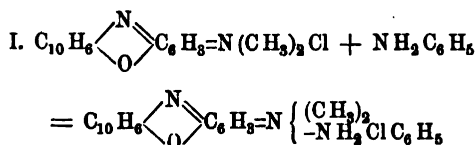
[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 499 (D. R.-P. 55 227). — [2]) Vgl. O. Fischer und E. Hepp, JB. f. 1890, 1001. — [3]) Compt. rend. 113, 746. — [4]) Chemikerzeitung 1891, 43, 75. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 230. — [6]) JB. f. 1888, 1250. — [7]) JB. f. 1887, 1192, 1202, 1204 f.

A. Feer[1]) hat ein Verfahren zur Darstellung *gelber bis orangerother basischer Farbstoffe* angegeben. Diese Körper entstehen durch Einwirkung von Schwefel auf *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* bei Gegenwart von Ammoniak oder primären aromatischen Basen. Durch Erhitzen von 25 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit 9,5 kg Schwefel im Ammoniakgasstrome auf 180° tritt neben harzigen Producten ein in (mit Essigsäure angesäuertem) Wasser löslicher, durch Chlorzink und Kochsalz ausscheidbarer *citronengelber*, mikrokrystallinischer *Farbstoff* auf, der sich in heifsem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löst, sowie tannirte Baumwolle rein gelb färbt. Wird seine alkoholische Lösung mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung versetzt, so krystallisirt die Farbbase in feinen verfilzten, schwachgelben Nadeln aus, die bei 105 bis 108° schmelzen und sich in verdünnten Säuren wieder mit lebhaft gelber Farbe auflösen. Wird in obigem Recept das Ammoniak durch 20 kg Anilin ersetzt und das Gemenge auf 200° erhitzt, so resultirt ein *zinnoberrother Farbstoff*, welcher sich in warmem Wasser schwer, etwas leichter nach Zusatz von Essigsäure, mit orangerother Farbe auflöst. Ammoniak fällt aus seiner Lösung die Basis in gelben Flocken aus; dieselbe krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Prismen vom Schmelzpunkte 167°. p- oder o-Toluidin und Xylidin liefern unter ähnlichen Verhältnissen etwas gelbere Farbstoffe als das Anilin. Die freien Farbbasen der beiden Toluidinderivate schmelzen fast gleich hoch, nämlich bei 163 bis 165°, während die Farbbase des Xylidinderivates keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

C. C. Schlarb[2]) berichtete über die *Condensation von Meldola's Blau[3]) mit Aminen der Benzol- und Methanreihe.* Seine Studien führten Ihn zunächst zu der Erkenntnifs, dafs das primäre Product der Reaction von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf β-Naphtol das *Dimethylphenylammonium-β-naphtoxazinchlorid (Neublau R)*[4]) sei; durch weitere Combination dieser Verbindung

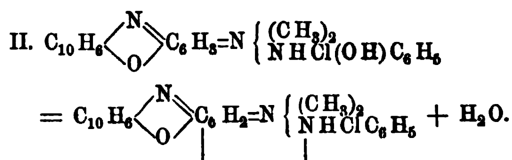
[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 177 (D. R.-P. 53 614). — [2]) Chemikerzeit. 1891, 1281, 1317. — [3]) JB. f. 1861, 571. — [4]) Vgl. Nietzki und Otto, JB. f. 1888, 1329 f.

mit dem während des ersten Stadiums des Processes gleichzeitig entstandenen *p-Amidodimethylanilin* entstehen unter Einhaltung gewisser Bedingungen die Handelsfarbstoffe: Neublau B, 2 B, G B und G. Die zwischen dem Neublau R und dem Endproduct, Neublau G B, liegenden Nüancen sind keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemenge. Läfst man auf Neublau R andere Amine und Diamine der aromatischen Reihe in Gegenwart von Wasser oder Alkohol, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur einwirken, so entstehen ebenfalls, mehr oder weniger leicht, grünblaue Farbstoffe, welche „*Cyanamine*" genannt wurden [1]). Die aus Monaminen erhaltenen Farbstoffe sind in kaltem und heifsem Wasser schwer löslich, leichter löslich in viel Mineralsäure enthaltendem heifsen Wasser, oder in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Mit concentrirten Säuren geben sie braunrothe Lösungen, woraus sich beim Verdünnen mit Wasser die Farbstoffe wieder unverändert abscheiden. Selbst von heifser, concentrirter Schwefelsäure werden sie kaum angegriffen. Gegen Oxydationsmittel sind die Farbstoffe unbeständig; bei der Reduction liefern sie an der Luft unbeständige Leukoverbindungen, aus welchen durch Oxydationsmittel die Farbstoffe wieder regenerirt werden. Diese Cyanamine bilden braunrothe Pulver mit mattem Kupferglanz, oder feine, grüne Nädelchen (aus Alkohol) mit gleichem, aber lebhaftem Glanz. Mit Tannin-Brechweinstein auf Baumwolle fixirt geben sie sehr lichtechte Töne, welche jedoch gegen alkalische Flüssigkeiten wenig widerstandsfähig sind. Diese Cyanamine sind Salze von Farbbasen, welche in wässeriger Lösung dissociiren. Der Vorgang bei der Bildung dieser Substanzen findet durch folgende Gleichungen Ausdruck:



---

1) Vgl. O. N. Witt, JB. f. 1890, 998.



Die mit Diaminen erzeugten Cyanamine zeigen ähnliche Eigenschaften und ähnliches Verhalten wie die eben beschriebenen Farbstoffe, nur sind sie, wenn auch unter partieller Dissociation, bedeutend leichter löslich und geben sie beständigere Färbungen als jene. Ammoniak, Dimethylamin und Diäthylamin wirken auf Neublau R nur in dem Falle ein, wenn man letzteres mit einer Kupfersulfatlösung tränkt und die gasförmigen Amine gleichzeitig mit Luft auf die Mischung einwirken läfst. Das *Cyanamin des Ammoniaks* kann auch in Autoclaven durch Einwirkung von Neublau R, Wasser, Cupriammoniumsulfat und Dimethylamin auf einander erhalten werden. Dieses Cyanamin ist ein rothbraunes Pulver, welches in wässeriger Lösung beständig ist, sich schon in kaltem Wasser leicht löst, und dessen rothbraune Base sich in Alkohol und Aether mit gelbrother Farbe auflöst. Mit Natronlauge (spec. Gew. 1,25) erhitzt, liefert die Base Ammoniak. Ein mit der Lösung des Farbstoffes gefärbtes Filtrirpapier, mit etwas Sodalösung betupft, wird roth gefärbt. Das *Cyanamin des Dimethylamins* läfst sich auch darstellen durch Einwirkung von Neublau R (1 Mol.), Wasser, *Dimethylammoniumacetat* (2 Mol.) und Bleisuperoxyd (1 Mol.) auf einander. Aus reinem Neublau R hergestellt, bildet es kleine, schön hellgrüne Nadeln, welche sich schon in kaltem Wasser leicht mit prachtvoll grünblauer Farbe auflösen. Aus wässeriger Lösung wird der Farbstoff durch Kochsalz erst als Oel ausgeschieden, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, aus nicht vollständig gesättigten Lösungen scheidet er sich jedoch auf Zusatz von Kochsalz und etwas Chlorzink in zarten Flocken ab, welche im auffallenden Lichte einen grünen, im durchgehenden einen violettrothen Reflex zeigen. Die Farbbase bildet ein grünes Pulver, welches sich in Aether und Alkohol schwer mit rother Farbe und gelbem Reflex löst. Die Farbbase ist einsäurig. Das *Cyanamin des Diäthylamins* schliefst

sich im Verhalten und den Eigenschaften eng an den vorher erwähnten Farbstoff an. Ebenso wie Ammoniak, Dimethylamin und Diäthylamin, liefern überhaupt alle aliphatischen Amine mit Neublau R grünblaue Farbstoffe.

Nach einem Patente[1]) von A. Leonhardt und Comp. erhält man *grüne Azinfarbstoffe* durch Combination eines neuen *Diphenylnaphtylendiamins* vom Schmelzpunkte 210° mit *Nitrosodimethylanilin*[2]). Das Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkte 216°[3]) geht beim Erhitzen mit Anilin und Anilinchlorhydrat in das neue Diphenylnaphtylendiamin über. Zur Farbstoffbildung werden 30 kg dieses Diamins mit etwa 50 kg salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 120 Liter Spiritus am Rückflufskühler so lange im Wasserbade erhitzt, bis das Nitrosodimethylanilin verschwunden ist. Der gebildete Farbstoff scheidet sich gröfstentheils aus der Flüssigkeit direct aus, der Rest kann durch Verdünnen der letzteren mit Wasser und Aussalzen abgeschieden werden. An Stelle von Anilin können auch dessen Homologe zur Herstellung von ähnlichen Diaminen verwendet werden.

Aus einem Berichte von E. Ehrmann[4]) über *Fortschritte in der Farbstoffindustrie* im Jahre 1890 konnte Nachstehendes entnommen werden: *Dioxine* besteht aus den Mono- und Dinitrosoderivaten des *2,7-Dioxynaphtalins* (Schmelzpunkt 186°); *Methylengrün* ist ein Nitromethylenblau; *nitrirtes Violett* und *nitrirtes Fuchsin* werden aus Anilinviolett oder Fuchsin durch Behandeln mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnen; *Patentblau* entsteht durch Sulfurirung von metahydroxylirtem Malachitgrün; *Rhodamin S* wird durch Condensation von Dimethyl-m-amidophenol mit Bernsteinsäureanhydrid dargestellt; *Cyclamin* ist ein Phtaleïn, welches sich vom *Thiofluoresceïn* ableitet; *Saumon* wird durch Aetherificiren von Imidofluoresceïn erhalten; *Chromviolett* entsteht beim Behandeln eines Gemisches von Salicylsäure und Methylalkohol mit salpetriger Säure in Gegenwart von Schwefelsäure, der Formel

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 238 (D. R.-P. 54087). — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2705. — [3]) Daselbst, S. 1329. — [4]) Monit. scientif. [4] 5a, 353, 488.

$HO-C\equiv(C_6H_3.OH.CO_2H)$; *Pyroïne* durch Oxydation des Condensationsproductes aus Formaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol; *Indazin* bildet sich bei der Condensation von Nitrosodimethylanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin; *Gallaminblau* ist das Condensationsproduct aus Nitrosodimethylanilin und Gallaminsäure; *Azogrün* (Vert azinique) entsteht durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit Diphenylnaphtylendiamin (2, 6); *Nigrisin* erhält man beim Kochen von Nitrosodimethylanilin mit Wasser oder Alkohol; *Alizarinbordeaux* ist ein Tetraoxyanthrachinon und bildet sich bei der Oxydation von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure; *Alizarincyanin* entsteht aus dem Alizarinbordeaux durch Oxydation mit Braunstein oder Arsensäure; *Alizaringelb* ist *Gallacetophenon*, $(HO)_3C_6H_2-COCH_3$; *Acridinorange* resultirt aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd durch Condensation; *Thioflavin* ist das Einwirkungsproduct von Chlormethyl auf Dehydrothiotoluidin; *Thiocarmin* ist eine Methylenblausulfosäure, dargestellt aus der Sulfosäure des p-Amidoäthylbenzylanilins; *Nigramin* und *Rubramin* sind amidirte Azine; *Cinéréin* ist ein lösliches Indulin, dargestellt aus p-Azoxyanilin und Anilinchlorhydrat; *Rouge Saint-Denis* entsteht durch Combination von diazotirtem Azoxytoluidin mit α-Naphtol-α-sulfosäure; *Jaune foulon* bildet sich aus diazotirtem Azoxyanilin und Salicylsäure. *Baumwollgelb* bereitet man durch Einwirkung von Phosgen auf Amidobenzolazosalicylsäure; *Rouge saumon* ist das Einwirkungsproduct von Phosgen auf Amidobenzolazonaphtionsäure; *Diaminscharlach* entsteht durch Aetherificiren des aus Tetraazodiphenyl und Phenol mit Naphtoldisulfosäure sich bildenden gemischten Azofarbstoffes; *Diaminschwarz* wird aus Tetraazodiphenyl und γ-Amidonaphtolsulfosäure erhalten; *Erika* sodann durch Combination von diazotirtem Dehydrothio-m-xylidin mit α-Naphtol-α-sulfosäure; *Thiazolgelb* ist ein Gemenge der Mono- und Disulfosäure des Amidobenzolazodehydrothiotoluidins; *Azogrün* (*Vert azoïque*) ferner ein Derivat des diazotirten metaamidirten Malachitgrüns und der Salicylsäure; *Patentfuchsin* entsteht aus Diazobenzol und Gelbholzextract; *Noir jais* ist ein Azofarbstoff $(SO_3Na)_2C_6H_3N=N-C_{10}H_6N=N-C_{10}H_6NH(C_6H_5)$;

ebenso *Diamantschwarz*, der Formel $(OH, CO_2Na)=C_6H_3N=N-C_{10}H_6N=N-C_{10}H_6(OH, SO_3Na)$; *Naphtylaminschwarz D* ist der Azofarbstoff $(SO_3Na)_2C_{10}H_5-N=N-C_{10}H_6N=N-C_{10}H_6NH_2$ und *Neues Schwarz* der homologe: $(SO_3Na)_2C_{10}H_5N=N-C_{10}H_6N=N-C_6H_3(NHC_6H_5)_2$.

A. Kertész [1]) beschrieb in einem Artikel über die Herstellung neuer *unlöslicher Azofarben auf Baumwolle* das Verfahren von L. Cassella und Comp. [2]), betreffend das Weiterdiazotiren der auf der Faser befindlichen substantiven Azofarbstoffe: *Diaminschwarz R O*, *Diaminschwarz B O*, *Diaminblauschwarz E*, *Diaminbraun V*, *Baumwollbraun A und Baumwollbraun N.* Die ersten vier genannten Farbstoffe sind vermittelst der γ-Amidonaphtolsulfosäure erzeugt. Werden die mit diesen Substanzen in Gegenwart von Glaubersalz und normal-kalkhaltigem Wasser gefärbten Fasern durch eine angesäuerte Nitritlösung gezogen und hierauf in Phenole oder Amine enthaltende Bäder gelegt, so entstehen neue, sehr haltbare Färbungen. Bis jetzt haben sich zu Componenten das β-Naphtol, der Naphtylamináther, das Phenylendiamin, das Resorcin und das Chrysoidin A. G. als vortheilhaft erwiesen. Kertész gab auch für die wichtigsten so entstehenden Färbungen das Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Natronlauge, verdünnter Schwefelsäure und Zinnsalz und Salzsäure an.

P. Werner [3]) beschrieb eingehend und in zusammenfassender Weise die bisher dargestellten *substantiven Tetraazofarbstoffe.* Auf diese interessante Zusammenstellung kann indefs hier nur verwiesen werden.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein [4]) hat ein Verfahren zur Darstellung von *rothen substantiven Azofarbstoffen aus o-m-Tolidin* [5]) *und Mono-m-methylbenzidin* angegeben, welches auf der Beobachtung beruht, dafs die Homologen des Benzidins, bei welchen nur eine einmalige Substitution

[1]) Chemikerzeit. 1891, 701. — [2]) D. R.-P. 55 648. — [3]) Monit. scientif. [4] 5, 22, 135, 382, 601, 830. — [4]) Ber. (Ausz.) 1891, 287 (D. R.-P. 54 599). — [5]) JB. f. 1884, 850.

von Methyl in der Meta-Stellung vorliegt, mit Naphtionsäure werthvolle, rothe, substantive Farbstoffe geben, eine mit dem ungenügenden Färbevermögen der entsprechenden orangegelben Combination des zweifach metasubstituirten Benzidins im unerwarteten Widerspruche stehende Thatsache. Für das *Mono-m-methylbenzidin* geht man vom Amidoazobenzoltoluol (gewonnen aus Diazobenzolchlorid und o-Toluidin) aus, ersetzt in demselben die Amidogruppe mittelst Diazotiren und Kochen mit Alkohol durch Wasserstoff und reducirt das Azobenzoltoluol mit Zinnchlorür und Salzsäure. Aus der entzinnten Lösung wird das m-Methylbenzidin auf Zusatz von Glaubersalz als Sulfat gewonnen. Zur Herstellung der Farbstoffe werden die genannten Benzidinabkömmlinge bei 0° diazotirt und die entstandenen Diazoverbindungen in gleichfalls abgekühlte, mit Natriumacetat versetzte Lösungen von naphtionsaurem Natron eingetragen. Nach einer Stunde setzt man noch calcinirte Soda hinzu und salzt nach drei- bis viertägigem Stehen die Farbstoffe mit Kochsalz aus.

Nach Angabe derselben Fabrik [1]) erhält man gemäß dem Verfahren des Patentes 52140 [2]) aus 1,8-Dioxynaphtalin und o-Dianisidin einen brauchbaren blauvioletten, *substantiven Azofarbstoff*.

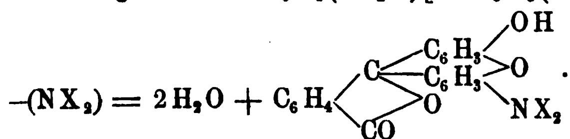
Die Farbenfabriken vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld [3]) haben nunmehr gefunden [4]), daß die *Tetraazodiphenoläther*, sowie die aus denselben durch Combination mit (der 1 Mol. entsprechenden Menge) Aminen, Phenolen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehenden Zwischenproducte, werthvolle *blaue bis grünblaue*, sehr lichtechte *Farbstoffe* liefern, wenn man sie mit den durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren G und R [5]) erhaltenen *Dioxynaphtalinmonosulfosäuren* in alkalischer Lösung combinirt.

Dieselben Farbenfabriken [6]) haben ein Verfahren zur Darstellung von *Farbstoffen der Phtaleïngruppe aus Dioxybenzoyl-*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 55 (D. R.-P. 53499). — [2]) Vom Jahre 1890. — [3]) Ber. (Ausz.) 1891, 56 (D. R.-P. 53567). — [4]) JB. f. 1887, 2712. — [5]) JB. f. 1880, 931. — [6]) Ber. (Ausz.) 1891, 245 (D. R.-P. 54085).

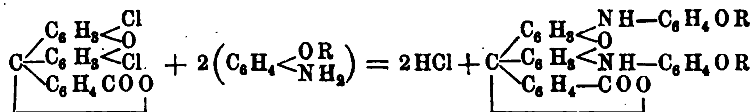
benzoësäure und Substitutionsproducten derselben angegeben. Erhitzt man danach 1 Thl. *Fluoresceïn* mit 2 bis 3 Thln. Natronhydrat und 1 Thl. Wasser auf 130 bis 135°, bis eine gezogene Probe, in Wasser aufgelöst, nur noch eine geringe Fluorescenz zeigt, so ist das Fluoresceïn gespalten in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure: $C_{20}H_{12}O_5 + 5 NaOH = C_6H_4(CO_2Na)-(COC_6H_3O_2Na_2) + C_6H_4(ONa)_2 + 3 H_2O$. Durch Auflösen der Schmelze in Wasser und Ansäuern derselben gewinnt man die Dioxysäure. Wird letztere in Eisessig gelöst und mit Brom versetzt, so bildet sich je nach dessen angewendeten Menge eine *Monobromdioxybenzoylbenzoësäure* oder eine *Dibromdioxybenzoylbenzoësäure.* Diese Dioxybenzoylbenzoësäuren geben nun beim Zusammenschmelzen mit m-Amidophenol oder dessen Alkylderivaten in Gegenwart von Condensationsmitteln Farbstoffe. Bei denselben steigt mit steigendem Molekulargewichte der in die Amidogruppe eingeführten Atomgruppen der Farbenton von Orange zum Violett und nimmt zugleich die basische Natur der Körper ab. Sowohl die Wasserstoffatome der Amidogruppen als jene der Hydroxyle lassen sich durch Alkylgruppen ersetzen. Da jedoch hierbei stets verschiedene Substitutionsproducte gleichzeitig entstehen, ist es besser, zur Darstellung dieser alkylirten Verbindungen von den alkylirten Amidophenolen auszugehen. Die Farbstoffe stehen etwa in der Mitte zwischen dem Fluoresceïn und dem Rhodamin [1]); die Bildung derselben geht nach folgender Gleichung vor sich: $C_6H_4(CO_2H)[COC_6H_3(OH)_2] + C_6H_4(OH)-(NX_2) = 2 H_2O + C_6H_4<$



Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main [2]) haben gefunden, daſs das *Fluoresceïnchlorid*, sowie dessen Halogensubstitutionsproducte, auch mit den Amidophenoläthern [3]) unter Bildung *basischer Farbstoffe* reagiren:

---

[1]) Vgl. JB. f. 1888, 2873. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 138 (D. R.-P. 53300). — [3]) Vgl. JB. f. 1889, 2669.



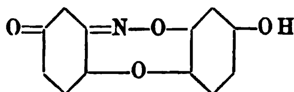
Diese Farbstoffe sind in Wasser unlöslich und leicht löslich in Spiritus; sie lassen sich leicht in Sulfosäuren überführen. Fluoresceïnchlorid liefert mit o-Anisidin oder o-Phenetidin rothviolette, mit p-Anisidin, p-Phenetidin, Amido-p-kresolmethyläther oder p-Amidophenolbenzyläther blauviolette Farbstoffe; Dichlorfluoresceïnchlorid liefert mit o-Anisidin oder o-Phenetidin blauviolette, mit p-Anisidin, p-Phenetidin oder p-Amidophenolbenzyläther blaue Farbstoffe. Die Sulfosäuren der Orthoderivate, sowie deren Natronsalze, sind in heifsem Wasser leichter löslich als diejenigen der Paraderivate und deren Natronsalze.

R. Nietzki[1]) berichtete über die Synthese des *Weselsky'schen Resorcinblaus*[2]). Berichtigend bemerkte Er zunächst, dafs schon Ehrlich[3]) die Namen Resazoïn und Resorufin an Stelle von Diazoresorcin und Diazoresorufin vorgeschlagen habe. Im Einverständnisse mit R. Benedikt behielt Er jedoch den Ausdruck *Resazurin* für *Diazoresorcin*. Der von Brunner[4]) beobachtete, in Alkalien mit blauer Farbe lösliche Körper, welcher bei der Einwirkung von Mononitrosoresorcin auf Resorcin in verdünnter, schwefelsaurer Lösung entsteht, und der dem Resazurin ähnlich, aber nicht mit demselben identisch ist, ist wahrscheinlich das *Resorcinblau* von Benedikt und Julius[5]) (auch *Lakmoïd* genannt). Resazurin entsteht leicht, wenn man Mononitrosoresorcin und Resorcin (im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte) in Alkohol löst, geschlemmten Braunstein (1 Mol.) in der Lösung suspendirt und ihr unter Kühlung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.) allmählich hinzulaufen läfst. Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrirpapier beim Betupfen mit Ammoniak einen rein blauen Fleck ohne gelbgrünen Rand bildet, filtrirt man ab und fällt mit Wasser.

---

[1]) Ber. 1891, 3366. — [2]) JB. f. 1871, 723. — [3]) JB. f. 1887, 1109 f. — [4]) JB. f. 1884, 857. — [5]) Daselbst, S. 982 f.

Rührt man den entstandenen braunrothen Niederschlag mit nicht zu verdünnter Sodalösung an, so erstarrt nach einiger Zeit die anfangs entstehende blaue Lösung zu einem Brei von grünen Krystallen aus Resazurinnatrium. In der Mutterlauge befindet sich reichlich rothes Resorufinnatrium. Letzteres bildet sogar das Hauptproduct der Reaction, wenn man das Gemisch vor dem Fällen längere Zeit stehen läfst. Bei der ähnlich verlaufenden Weselsky'schen Reaction [1]) wirkt die salpetrige Säure zunächst auf Resorcin unter Bildung der Mononitrosoverbindung ein, welche letztere dann in Gegenwart von Resorcin durch die Salpetersäure zu Resazurin condensirt wird. Die Bildung dieses letzteren liefse sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $C_6H_6O_2 + C_6H_5NO_3 = C_{12}H_7NO_4 + H_2O + H_2$. Die Constitution desselben könnte in nachstehender Art erläutert werden:



H. D. Kendall [2]) erhielt einen *braunen Farbstoff* durch Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natron auf *Dinitrosoresorcin*, welchen Er „*Essaeine*“ nannte. Zu seiner Darstellung werden 3 Gew.-Thle. Dinitrosoresorcin in Teigform mit einem Wassergehalt von etwa 25 Proc. in einem mit Rührwerk versehenen irdenen Gefäfs nach und nach mit 1 Gew.-Thl. einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natron versetzt und die Mischung beständig gerührt, wobei sich die Temperatur bis auf 57° erhöht. Nach einer Stunde ist die Reaction beendet. Der Farbstoff ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol, schwach sauren oder alkalischen Lösungsmitteln löslich; in Benzin ist er fast unlöslich. Als beste Beize für diesen Farbstoff eignet sich eine Chrombeize. Die erzielten Färbungen sind ausserordentlich rein, glänzend und echt gegen Seife, Licht, Luft, Säuren und Alkalien.

H. Schäffer [3]) berichtete über das von H. D. Kendall im Jahre 1888 entdeckte *Essaïn* [4]), einen braunen, mit Chromsalzen

---

[1]) JB. f. 1879, 452 f. — [2]) Ber. (Ausz.) 1891, 289 (D. R.-P. 54615). — [3]) Chem. Centr. 1891b, 781. — [4]) Vgl. voranstehenden Auszug.

Lacke bildenden Farbstoff. Zur Darstellung bringt man zu 84 Litern *Dinitrosoresorcinpaste* (Elsässischem Grün) 28 Liter frisch bereitete Natriumhydrosulfitlösung hinzu. Anfangs ist die Reaction gelinde, später schäumt die Masse lebhaft auf und die Temperatur steigt auf 60°. Nach dem Abkühlen filtrirt man die braune Farbstofflösung ab. Alkohol fällt aus derselben eine theerige Masse; Salzsäure, Essigsäure, Aetznatron, concentrirte Schwefelsäure verändern den Farbstoff nicht; Zinnchlorür giebt damit einen braunen Niederschlag, concentrirte Salpetersäure färbt die Lösung in der Kälte rothbraun, entfärbt theilweise in der Hitze; ebenso verhält sich Chlorkalklösung von 8° Bé. Zum Druck von *Baumwolle* bereitet man eine Farbe aus 2 Litern Essaïn, 2 Litern Chromacetat (15° Bé.) nebst 1 Liter Essigsäure von 7° Bé. und verdickt mit Stärke oder Traganthgummi. Die Farben sind seifen-, licht-, säure- wie alkaliecht und lassen sich mit anderen Farben gut combiniren. Zum Färben von *Wolle* löst man 126 g Weinstein, 63 g Natriumdichromat nebst 7 g Oxalsäure in 8 Litern Wasser und nimmt 100 ccm dieses Bades zum Anstellen der Beizflotte. Man führt die Wolle kalt ein, erhitzt 30 Minuten lang bis zum Sieden, läfst noch 30 Minuten kochen, wäscht gut aus und färbt in Essaïn und Oxalsäure.

F. Binder[1]) machte zu dem Berichte Schäffer's[2]) über das *Essaïn* noch folgende ergänzende, resp. berichtigende Bemerkungen: Die Darstellung des Körpers geschieht aus 375 g Dinitrosoresorcinpaste (50 procentiger), 250 ccm Hydrosulfit (aus 1400 ccm saurem schwefligsaurem Natron von 42° Bé. und 200 g Zinkstaub) nebst 312 ccm Wasser. Essaïn färbt Wolle nicht direct, wenn dieselbe gebleicht, gechlort oder mit Dichromat gebeizt ist. Zum Färbebad ist in diesem Falle Oxalsäure zuzusetzen. Alsdann färbt sich gebleichte oder chromirte Wolle, selbst bei grofsem Farbstoffüberschufs, nur schwach braun; gechlorte Wolle dagegen wird satt rothbraun gefärbt.

R. C. Schmidt[3]) berichtete über neue *Farbstoffe der An-*

---

[1]) Chem. Centr. 1891 b, 782. — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [3]) J. pr. Chem. [2] 43, 237.

thrachinonreihe, deren Herstellung den Farbenfabriken vormals F. Bayer und Comp. in Elberfeld patentirt worden ist [1]). Danach gehen die verschiedenen bekannten Oxyanthrachinone durch Behandeln mit Schwefelsäure von 70 bis 80 Proc. Anhydridgehalt bei wenig erhöhter Temperatur (25 bis 50°) in Schwefelsäureester (Zwischenproducte) neuer Farbstoffe über. Zur Gewinnung der letzteren wird die Schmelze auf Eiswasser gegossen, die verdünnte Flüssigkeit aufgekocht und filtrirt. Den Rückstand löst man in Natronlauge und zersetzt die Lösung kochend mit Salz- oder Schwefelsäure, worauf sich die neuen Farbstoffe, *Bordeaux* genannt (Alizarin-, Purpurin-Bordeaux) ausscheiden. Das *Alizarinbordeaux* giebt mit Thonerdebeizen Bordeauxtöne, mit Chrombeizen ein Schwarzblau. Das *Purpurinbordeaux* kann krystallisirt erhalten werden. Sämmtliche „Bordeaux" geben, in Schwefelsäure gelöst, bedeutend blauere Färbungen als diejenigen der Stammsubstanzen. Auch nicht färbende Anthrachinone, wie *Chinizarin*, *Xanthopurpurin*, *Anthrarufin*, *Oxyflavopurpurin*, *Oxyanthrapurpurin* (die beiden letzteren durch Oxydation von Flavo- und Anthrapurpurin in schwefelsaurer Lösung erhalten) und *Rufigallussäure* geben *Farbstoffe*, von denen einzelne mit anderen identificirt werden konnten. Andererseits gehen die gewöhnlichen Sulfosäuren des *Alizarins*, *Purpurins*, *Flavo-* und *Anthrapurpurins* beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid in die *Sulfosäuren der* entsprechenden *Bordeaux* über, aus welchen durch Abspaltung der Sulfogruppen die Bordeaux selbst erhalten werden. Wie aus dem Alizarin das Nitroalizarin gewonnen wird, kann auf demselben Wege aus Alizarinbordeaux durch Nitriren in Eisessiglösung das *Mononitroalizarinbordeaux* dargestellt werden, welches ein schwer lösliches *Natronsalz* bildet, sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe auflöst, und Beizen in Tönen anfärbt, die jenen mit Flavopurpurin erzeugten ähnlich sind. Durch Reduction kann das Nitroderivat glatt in ein *Amidoalizarinbordeaux* übergeführt werden, welches sich genau so wie β-Amidoalizarin verhält, sich in concentrirter Schwefelsäure eben-

---

[1]) Vgl. Graebe, JB. f. 1890, 1355.

falls mit carminrother Farbe löst und Beizen kaum anfärbt. Nach der Skraup'schen Synthese [1]) kann aus dem Nitro- und Amidoderivat ein Blau erhalten werden, welches identisch ist mit dem „*Alizarinindigblau*" der Badischen Anilin- und Sodafabrik [2]). In Natriumdisulfit löst sich das Blau schwer, in Ammoniumdisulfit leicht auf. Alizarinbordeaux und Purpurinbordeaux gaben bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oder Arsensäure den gleichen neuen Farbstoff, das *Alizarincyanin R*, welches aus Eisessig in prachtvollen Krystallen erhalten werden kann, sich in Schwefelsäure mit rein blauer Farbe und rother Fluorescenz auflöst, sowie Chrombeizen intensiv blau anfärbt. Die Bordeaux aus *Flavo-* und *Anthrapurpurin* geben auf gleichem Wege ähnliche „*Cyanine*", welche jedoch mit dem Alizarincyanin nicht identisch sind. Das *Alizarinbordeaux* läfst sich ferner durch mehrwöchentliche Einwirkung (bei 25 bis 50°) von hochprocentigem Oleum (wobei sich gleichzeitig der Schwefelsäureester des Farbstoffes bildet) oder durch mehrstündiges Erhitzen mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure (66° Bé.) auf 200° in einen neuen, prachtvoll krystallisirenden *Farbstoff* überführen, dessen Lösung in Schwefelsäure eine intensiv rothe Fluorescenz und ein scharfes Absorptionsspectrum zeigt, der jedoch von Alizarincyanin verschieden ist. *Purpurinbordeaux* giebt das nämliche Product wie Alizarinbordeaux, während Flavo- und Anthrapurpurinbordeaux nur ähnliche Producte liefern. Die Darstellung dieser Farbstoffe sowie die der Ausgangsproducte kann man natürlich auch in einer Operation vornehmen. So liefert *Anthrachinon* bei der Schwefelsäureoxydation schliefslich dasselbe Product (neben dessen Schwefelsäureester), welches durch Oxydation von Alizarinbordeaux mit Schwefelsäure erhalten wurde. *Dibrom-* und *Dichloranthracen* lassen sich auf gleiche Weise in Farbstoffe überführen; das aus Dibromanthracen erhaltene Product ist aber nicht identisch mit jenem, welches durch Oxydation des Anthrachinons gewonnen wird. Die „Zwischenproducte" bei der Herstellung der „Bordeaux", sowie die sich etwas anders ver-

[1]) JB. f. 1881, 910 f. — [2]) JB. f. 1889, 2872.

haltenden „Zwischenproducte“ bei der Herstellung der „Cyanine“ geben mit Ammoniak behandelt *stickstoffhaltige neue Farbstoffe.* So erhält man aus dem Zwischenproduct bei der Alizarincyanindarstellung einen Farbstoff, das „*Alizarincyanin G*“, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auflöst und Thonerdebeizen röthlichblau, Chrombeizen grünblau anfärbt. Endlich sind auch *Sulfosäuren* der Bordeaux und der Cyanine, sowie der stickstoffhaltigen Farbstoffe durch Sulfuriren der entsprechenden Farbstoffe selbst hergestellt worden, welche werthvolle Wollfarbstoffe repräsentiren. Die Sulfosäure des Alizarinbordeaux löst sich in Wasser mit gelbbrauner, jene des Alizarincyanins R mit schön blaurother und jene des Alizarincyanins G mit violetter Farbe auf.

L. Gattermann [1]) hat die wissenschaftliche Bearbeitung der vorstehend beschriebenen *Farbstoffe der Anthrachinonreihe* übernommen, wodurch Er nachstehende Resultate gewann. Um *Alizarinbordeaux*, $C_{14}H_4O_2.(OH)_4$, krystallisirt zu erhalten, destillirt man es zunächst und krystallisirt später aus Nitrobenzol um; es bildet dann prächtige, rothe Nadeln mit grünem Metallglanz. Das *Acetylalizarinbordeaux*, $C_{14}H_4O_2(OCOCH_3)_4$, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 200°. Das Alizarinbordeaux ist allen seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach identisch mit dem Chinalizarin von Liebermann [2]). Das „Zwischenproduct“ bei der Bordeauxdarstellung kann aus Eisessig leicht rein in Krystallen (glänzenden Blättchen) erhalten werden; es ist der *saure Schwefelsäureester des Alizarinbordeaux*, $(OH)_2=\underline{C_{14}H_4O_2{-}O{-}SO_2{-}O}$. Das *Mononitroalizarinbordeaux*, $C_{14}H_3O_2(NO_2)(OH)_4$, krystallisirt aus Nitrobenzol in dunklen Nadeln mit grünem Metallglanz und liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür das aus Nitrobenzol in langen, dunkelgrünen Nadeln krystallisirende *Amidoalizarinbordeaux.* Trägt man in die alkalische Lösung des Alizarinbordeaux Zinnchlorür ein, so schlägt die blaue Farbe der Lösung in Braunroth um, und beim Ansäuern erhält man ein *Reductionsproduct*, welches aus Eisessig in präch-

---

1) J. pr. Chem. [2] 43, 246. — 2) JB. f. 1887, 1446 f.

tigen, braunrothen Blättern krystallisirt. Die braunrothe alkalische Lösung derselben geht beim Stehen an der Luft in Folge von Oxydation wieder in die violette Lösung des Bordeaux über. *Chinizarin* [dargestellt aus Hydrochinon (1 Mol.) und Phtalsäure (2 Mol.)] liefert, in der gleichen Weise, wie beim Alizarin angegeben, behandelt, ebenfalls das Alizarinbordeaux und dessen „Zwischenproduct". Bei der Einwirkung von Braunstein auf die schwefelsaure Lösung des Alizarinbordeaux wird dieses Tetraoxyanthrachinon zu einem *Pentaoxyanthrachinon*, dem *Alizarincyanin R*, $C_{14}H_3O_2(OH)_5$, oxydirt, welches aus Nitrobenzol in bronzefarbenen, unzersetzt destillirenden Blättern erhalten werden kann. Das *Acetyl-Alizarincyanin*, $C_{14}H_3O_2(OCOCH_3)_5$, krystallisirt aus Benzol in hellen Blättern. Läfst man gewöhnliche Schwefelsäure bei 200° auf Alizarinbordeaux oder Schwefelsäureanhydrid auf *Anthrachinon* bei etwa 30° einwirken, so erhält man in beiden Fällen das gleiche *Hexaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_2O_2.(OH)_6$, das sich aus Eisessig in dunkelgrünen Krystallen ausscheidet und welches ein charakteristisches Absorptionsspectrum besitzt. Aus *Purpurin* und rauchender Schwefelsäure erhält man neben schwer löslichen Substanzen ein neues, aus Eisessig in grünen Nadeln krystallisirendes *Tetraoxyanthrachinon*, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$. Da die Bildung der beschriebenen Tetraoxyanthrachinone ohne Kohleabscheidung und unter reichlichem Auftreten von schwefliger Säure vor sich geht, da aufserdem die einzige Nebenreaction darin besteht, dafs geringe Mengen von in Wasser löslichen Sulfosäuren gebildet werden, mufs man die Schwefelsäure (resp. deren Anhydrid) als ausgezeichnetes Oxydationsmittel für die Anthrachinone ansehen.

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main [1]) haben ein Verfahren zur Darstellung *schwarzer Farbstoffe aus Amidoflavopurpurin und Amidoanthrapurpurin* angegeben. Danach werden die Nitropurpurine durch alkalische Reductionsmittel (Schwefelnatrium, Traubenzucker, Zinnchlorür) zu den Amidopurpurinen reducirt. Aus den schwarzen

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1891, 285 (D. R.-P. 54 624).

Lösungen werden die freien Amidoverbindungen durch Salzsäure ausgefällt und letztere sodann mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (oder einer anderen aromatischen Nitroverbindung) acht Stunden lang auf 110° erhitzt. Die Schmelze giefst man in Wasser, worauf sich das Sulfat eines *Chinolins* ausscheidet, welches durch Waschen mit Wasser in seine Componenten zerlegt wird. Diese Chinoline reinigt man dann durch die in Wasser löslichen Disulfitverbindungen, welche wieder durch Salz- oder Schwefelsäure zerlegt werden können. Da die Farbstoffe sich in Alkalilaugen leicht auflösen, kann die Zerlegung der Disulfite mit Natronlauge nicht vorgenommen werden [1]). Das *Anthrapurpurinchinolin* ist dem obigen *Flavopurpurinchinolin* sehr ähnlich, nur liefert es auf Baumwolle bläulichere Nüancen als letzteres.

Photographie.

Aus einem längeren Berichte über die *Fortschritte der Photographie und des photomechanischen Druckverfahrens* von J. M. Eder und E. Valenta [2]) konnte Nachstehendes entnommen werden. R. Hitchcock hat gefunden, dafs die *Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber*, resp. die Färbung des letzteren, bei Ausschlufs von Feuchtigkeit nur eine minimale sei, daher im Widerspruche mit der Oxychloridhypothese stehe. — Nach C. Lea ist das im Lichte *geschwärzte Silberchlorid* ein Oxychlorid; Chlorsilber schwärzt sich nämlich auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit unter Naphta. — Hodgkinson fand, dafs sich *Chlorsilber* auch unter Wasserstoffsuperoxyd *schwärzt*, und Guthrie, sowie C. Lea beobachteten die Schwärzung dieses Salzes unter Benzin. — C. H. Bottomley fand, dafs das *latente Bild* durch die Einwirkung von 25procentiger Salpetersäure, durch Jodkaliumlösung, sowie durch Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure nicht zerstört wird. Er hält das photographische Bild für ein auf chemischem

---

1) Vgl. JB. f. 1883, 1821 f. — 2) Dingl. pol. J. 282, 64, 89.

Wege entstandenes. — Disendier construirte ein selbstanzeigendes *Photometer* mit Chlor und Wasserstoffgas. — Armstrong wiederholte die Versuche Sobrero's [1]) über die *Oxydation von Terpentinöl im Sonnenlichte*; Er nannte die hierbei gebildete krystallisirte Substanz $C_{10}H_{18}O_2$ *Sobrerol*; dasselbe soll nur aus den eigentlichen Terpenen entstehen. — J. Brühl schrieb über die *Concentration der Sonnenstrahlen für chemische Reactionen* (Jodäthyl auf Zinkspäne). — W. Rathenau untersuchte *Spiegel von Gold*, *Silber*, *Platin*, *Eisen und Nickel* mittelst eines von Stenges construirten *Sectorenphotometers* auf ihre Extinctionscoëfficienten. — R. E. Liesegang stellte Versuche über die *Lichtempfindlichkeit der Bleisalze* an. Er fand, dafs Papier, mit Bleinitratlösung und Stärke bestrichen, nach dem Trocknen in einer Jodkaliumlösung gebadet, im feuchten Zustande nach 5 bis 10 Secunden Belichtung in directem Sonnenlichte schwarz wird, während es im trockenen Zustande 2 bis 3 Minuten hierzu braucht; Quecksilberdämpfe verstärken das Bild. Am wirksamsten sind hierbei die violetten und blauen Strahlen. — v. Perger stellte Versuche über die *Veränderungen gefärbter Zeuge im Lichte* an. — Nach Herzberg *absorbiren*: gewöhnliches Matt*glas* 27 Proc., rheinisches Doppelglas 10 Proc., dünnes Spiegelglas 10 Proc. und hellgrünes Kathedralglas 12,7 Proc. des einfallenden *Lichtes*. — Sorret und Rilliet fanden, dafs die *Alkohole* eine grofse *Durchlässigkeit für* ultraviolettes *Licht* besitzen und sich keine grofsen Unterschiede zwischen den einzelnen Alkoholen in der genannten Richtung ergeben. Die *Aldehyde* verhalten sich den Ketonen analog. Diese letzteren zeigen ein Minimum der Durchlässigkeit bei der Linie Cd 17 und einige ein Maximum bei Cd 26. Der *Acetaldehyd* absorbirt fast vollkommen die Strahlen von der Linie $\lambda = 3466$ bis zum Ende des Spectrums. Von den einfachen Estern bewirkt bei gleichem elektronegativen Radical (Cl, Br, J) die Substitution eines Alkyles durch ein anderes keine besondere Aenderung der Durchsichtigkeit. Wird das Alkyl jedoch durch ein Alkalimetall ersetzt, so wird die Durchsichtigkeit erheblich gröfser.

---

[1]) JB. f. 1851, 517.

Von den Alkylhalogenverbindungen absorbiren die Jodide am stärksten, die Chloride am schwächsten das Licht. — Liesegang versuchte das von der *photographischen* Linse entworfene *Bild* zu *telegraphiren*. — Waterhouse empfahl das *Alizarinblau als Sensibilisator* für Bromsilbergelatine für das rothe Ende des Spectrums. Er untersuchte auch das *Cyanin*, *Chininsulfat*, *Cörulein* und *Rhodamin*[1]) auf ihre Verwendung zu Sensibilisatoren. — M. Cornu berichtete über *photographische Lichthöfe*. Gebrüder Henry empfahlen zur Beseitigung dieser *Lichthöfe*, die Platten auf der Rückseite mit Chrysoïdin-Collodium zu übergiefsen. — Zur Erreichung des wirklichen *optischen Contactes* versetzte Stolze das Collodium mit 1 bis 2 Proc. Ricinusöl. — W. E. Debenhom empfahl zur Vermeidung der *Lichthofbildung* an Stelle des Asphaltes eine Mischung aus Gummi und Caramel oder Gelatine und Caramel. — Mach berichtete über die Verwendung der Momentphotographie zur *Photographie von Luftwellen*, *Schallwellen* und dergleichen. — Miesler schrieb über die *Photographie elektrischer Schwingungen*. — Ueber *Photographie mit Hülfe des elektrischen Funkens* einer Inductionsmaschine berichtete Wood. Die kurze Belichtungszeit ermöglichte es Rayleigh und Boys, *Photographien von fallenden Wassertropfen* herzustellen. — E. Liesegang schrieb über *Photoëlektricität*, entstanden durch photochemische Umsetzung, Gädicke über die *galvanische Fortbildung des Lichtbildes* bei der Entwickelung und Eder über *Photographie des Netzhautbildes im Käferauge*. — In Eder's Jahrbuch wurde der *elektrische Schnellseher* oder das *Elektrotachyskop* beschrieben. — Regenbach *photographirte* die *Cirrhus-Wolken*. — Whipple berichtete über Fortschritte der *Photographie* in Beziehung auf die *Meteorologie*, und Spitaler über jene der *astronomischen Photographie*. — F. Schiffner, G. Le Bon, sowie Steiner schrieben über *Photogrammetrie* und deren Anwendung zu Terrainaufnahmen. — Ueber *Mikrophotographie* berichteten: Marktanner-Turneretscher, M. Thil und Thouronde, Hitchcock, Van Heurk, Piersal, H. C. J. Dunker, Neuhaufs und

---

[1]) Vgl. JB. f. 1888, 2875.

H. van Heuk. — Eder stellte eine *Tabelle* auf, welche zum Zwecke des Studiums des *chemischen Lichteffectes der Magnesiumlampen* ermittelt wurde. Diese Tabelle giebt vergleichbare Zahlen, welche auf die Hefner-Alteneck'sche Amylacetatlampe und die Distanz der Lichtquelle = 1 m reducirt sind. Aus einer zweiten Tabelle ergiebt sich, dafs das *Magnesium*pulver von allen bis jetzt bekannten künstlichen Lichtquellen bei kürzester Verbrennungsdauer den gröfsten chemischen Effect äufsert. — Verbesserte *Magnesiumblitzlampen* haben angegeben: Schirm, Miethe, Hruza, Sinsel, Haake und Albers. — Eder construirte einen *Apparat zur Bestimmung der Verbrennungsdauer von Magnesiumblitzlicht.* — Die Herstellung *orthochromatischer Platten* beschrieben Eder, David und Scolik. — Zettnow schrieb über *Silbererythrosinplatten.* — Eder wies nach, dafs Er das *Erythrosin als Sensibilisator* für Bromsilbergelatineplatten zuerst beschrieben und in die Praxis eingeführt habe. — J. J. Ackworth bemerkte über die Beziehungen zwischen *Absorption und Empfindlichkeit sensibilisirter Platten*, dafs die Absorptionsmaxima gegen die brechbare Seite des Spectrums verschoben sind. Die Verschiebung ist in einigen Fällen geringer als in anderen; bei mehreren Absorptionsmaximis kann für eines derselben unter Umständen kein Sensibilisirungsmaximum vorhanden sein. — L. Vidal erzielte mit dem *Naphtalinblau als Sensibilisator* lohnende Erfolge. Die Blauempfindlichkeit der Platten wird durch Indophenol und Malachitgrün bedeutend herabgedrückt, jene für Roth wird gesteigert; Grün und Gelb behalten den richtigen Tonwerth. — Bierstadt behauptete, *orthochromatische Effecte* nur durch Versetzen mit farbigen Mitteln zu erreichen. Er benutzte Farbstofflösungen, welche Er in planparallelen Wannen hinter der Linse an der Camera befestigte. — v. Hübl fand, dafs sich *Bromsilber-Collodium-Emulsionen* leicht mit Eosinsilber sensibilisiren lassen. Will man das gelbe Strahlenfilter in die Emulsion verlegen, so kann dieses durch Zusatz von alkoholischem, neutralem, pikrinsaurem Ammoniak erreicht werden. — Derselbe gab Vorschriften über die *Photographie mit Eosincollodium* unter Verwendung des Hydrochinon-Silber-Verstärkers. — Die Actien-

gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin brachte Andresen's *Eikonogenpatronen* [1]) in den Handel, deren Inhalt aus gepulvertem Eikonogen, Natriumsulfit und Soda besteht. — Bottomley schrieb über *Normalentwickelungsmethoden.* — Belitzky empfahl einen haltbaren *Abschwächer*, bestehend aus 300 ccm Wasser, 15 g Ferrioxalat und 15 g Natriumsulfit. — In der Phot. Times wurde ein Zusatz von Glycerin zum *Eikonogenentwickler* empfohlen. — Warnecke schlug vor, anstatt Potasche Aetzkali im *Eikonogenentwickler* anzuwenden. Auch v. Melandoni, J. J. Ackworth und Arlt empfahlen zu gleichem Zwecke die Verwendung von Aetzkali. — Piffard schlug als Zusatz zu dem *Eikonogenentwickler* Ammoniak, und Archer gelbes Blutlaugensalz vor. — R. Krügener betonte, dafs der *Eikonogenentwickler* vor Luftzutritt zu schützen sei, wozu sich flache Gummibeutel eignen. — Der *Rapidentwickler „Crystallos“* besteht aus Eikonogen, Hydrochinon, caustischem Kali und gelbem Blutlaugensalz. — Aetzkali im *Hydrochinonentwickler* empfahlen E. Himly, Payne und Duchesne. — Nach E. Himly vermehrt ein Zusatz von Ferrocyankalium zum *Hydrochinonentwickler* die Contraste; ein weiterer Zusatz von Aetzkali verleiht dem Entwickler die Eigenschaft, rapid zu wirken, bei vollkommener Klarheit der Platten. Solche Entwickler wurden von Balagni und A. Lainer beschrieben. — Schleufsner's *Pyrohydrochinonentwickler* besteht aus drei Lösungen: I. 20 g Hydrochinon in 2 Liter Wasser gelöst; II. 100 g kohlensaures Natron in 500 ccm Wasser gelöst; III. 400 ccm Wasser, 60 g schwefligsaures Natron, 10 bis 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und 20 g Pyrogallussäure. Zum Gebrauche werden von I. 40 Thle. mit je 10 Thln. von II. und III. gemischt. — Lohse empfahl als Verzögerer einen Zusatz von *Resorcin zum Hydrochinonentwickler.* — Als Verzögerer beim *Pyrogallolentwickler* wirkt citronensaures Natron. — Andresen hat gefunden, dafs folgende *Naphtalinderivate* als *Entwickler* dienen können: α- und β-Naphtohydrochinon, $\alpha_1 \alpha_3$-, $\alpha_1 \beta_3$-, $\alpha_1 \beta_4$- und $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin, Dioxynaphtalinmonosulfosäure, Dioxynaphtalindisulfo-

[1]) JB. f. 1889, 2877.

säure, α_1-Amido-α_2-naphtol, α_1-Amido-β_1-naphtol, β_1-Amido-β_2-naphtol, $\alpha_1\beta_1$-Naphtylendiamin und $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin. — Beim *Brenzcatechinentwickler* empfahl L. Backeland den Zusatz von Aetzkali. — C. Saux und Bernardt gaben Vorschriften für *Brenzcatechin-Soda-Aetzkalientwickler.* — Cowan ersetzte die Soda im *Eikonogen-* und *Hydrochinonentwickler* durch Lithioncarbonat. — C. Jones bemerkte über die *Quecksilberverstärkung*, dafs bei Verstärkung mit Sublimat und Natriumsulfit sich bei der Einwirkung von letzterem auf das mit Sublimat gebleichte Bild, welches aus Quecksilberchlorür und Silberchlorid besteht, schwarzes Quecksilber bildet und das Chlorsilber nur theilweise gelöst wird; es bleibt die Hälfte des Silbers und ein Viertel Quecksilber zurück. — Derselbe erklärte die Verstärkung mit Quecksilberchlorid und nachherige Schwärzung mit Eisenoxalat für sehr wirksam. Dabei tritt vollständige Reduction von Quecksilberchlorür und Chlorsilber ein. — Stolze behandelte Negative zur *Verstärkung* mit einer Lösung von Kupfervitriol, Bromkalium und Wasser; dieselben legte Er nach dem Waschen in Eikonogenentwickler. — Derselbe gab auch ein *Einstaubverfahren* an. — Zur *Abschwächung der Negative* empfahl der „Amateur photographe“, die Gelatineplatten eine halbe Stunde lang in Wasser einzuweichen, dann in ein Bad, bestehend aus 100 ccm Wasser, 4 g Schwefelsäure und 6 g 30procentiger Kaliumdichromatlösung, zu bringen. — Belitzky empfahl als *Abschwächer* eine Mischung von 200 g Wasser, 10 g Kaliumferrioxalat, 8 g Natriumsulfit, 2,5 bis 3 g Oxalsäure und 50 g Fixirnatron. — *Biegsame photographische Platten „Films“* wurden beschrieben von Eastman, Frödtman *(Vergara Films)* und von Krügener *(Celluloïdfilms).* — Perutz erzeugte *Emulsionshäute.* — Bei Friese Greene's *Patent Opal Cards* ist die Bromsilbergelatineschicht direct auf dem Carton befindlich. — O. Moh erzeugte *Trockenplatten* auf Glimmer.

B. Koulgenko[1]) gab folgende Vorschriften zur Herstellung von *Chlorsilbergelatineemulsionen*: Man setzt folgende drei Lösungen

---

[1]) Chem. Centr. 1891 a, 1023.

getrennt im Wasserbade an: *A* 11 g Chlornatrium, 25 g weiche Gelatine und 200 ccm Wasser; *B* 30 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser; *C* 25 g harte Gelatine in 250 ccm Wasser. Man gieſst *C* in *B* und setzt dann unter Umschütteln *A* hinzu; darauf läſst man die Emulsion einige Minuten lang auf dem Wasserbade und gieſst sie nun in eine Bürette, wo sie bald erstarrt. Man zertheilt sie dann, bringt die Stücke in ein Canevassäckchen, wäscht in flieſsendem Wasser aus und preſst sie durch die Maschen des Zeuges hindurch. Die Emulsion wird hiernach im Wasserbade geschmolzen und durch Baumwolle filtrirt. Vor dem Gieſsen werden die Platten mit einem Untergrunde folgender Mischung versehen: 1 g harte Gelatine, 300 ccm Wasser und 6 ccm zweiprocentige Chromalaunlösung. Zum Auscopiren dient folgende Emulsion: *A* 4 g Chlornatrium, 4 g Kaliumcitrat, 48 ccm Wasser; *B* 16 g gemischte Gelatine, 160 ccm Wasser; *C* 15 g Silbernitrat, 48 ccm Wasser. Entwickelt wird mit Eisenoxalat. Das Thonbad ist folgendes: 100 ccm Rhodankaliumlösung (1 : 50), 100 ccm Wasser, 5 ccm Chlorgoldlösung (1 : 50). Fixirt wird endlich in 10 procentiger Fixirnatronlösung.

M. Wolf und P. Lenarol [1]) veröffentlichten *photographische Versuche*. 1. Wird zu dem *Hydrochinonentwickler* [2]) eine Spur Terpentinöl gesetzt, so wird die Entwickelung beschleunigt; zu viel Terpentinöl giebt Flecken. 2. Es wurde untersucht, ob die anfangs nicht bemerkte Blasenbildung im *Hydroxylaminentwickler* [3]) durch anders beschaffenes Hydroxylamin verhindert worden war. Hydroxylamin aus der ersten Zeit seiner Darstellung gab aber neuerdings ebensolche Blasenbildung. 3. Schüttet man einen alkalischen Pyroëntwickler mit Metadisulfit in eine angewärmte Alaunlösung, so leuchtet die Mischung sehr schön auf. Es conservirt Metadisulfit den Entwickler bedeutend besser als Natriumsulfit bei gleicher Menge schwefliger Säure. 4. Gebläute *Copien auf Eisenpapier* geben wieder gute Bilder, wenn man sie mit einer verdünnten Aetznatronlösung behandelt. 5. Als *Retouchir-*

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 15, 282. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, 2880. — [3]) JB. f. 1885, 2257.

mittel empfahl sich Eosin, das, in Wasser gelöst, sich auf die Gelatineschicht auftragen läfst, ohne Ränder zu geben.

A. Watt[1]) beschrieb den von T. W. Harwey angegebenen *Apparat zur Entwickelung photographischer Platten ohne Benutzung der Dunkelkammer.*

V. Schumann[2]) berichtete über die *Bestimmung der Empfindlichkeit photographischer Platten mittelst des Spectrographs.* Das Sensitometer (von Warnecke) ist danach für die Bestimmung der orthochromatischen Platten nicht verwendbar. Man bedient sich hierfür des Spectrographen unter Vermeidung von Prismen und Linsen aus Flintglas, weil diese für ultraviolette Strahlen undurchlässig sind und das violette wie blaue Licht schwächen. Es wird auf den zu untersuchenden Platten das Spectrum bei verschiedener Exponirungsdauer photographirt und die Zeit bestimmt, in welcher eben ein schwaches Bild erhalten werden kann. Es ist dann die Exponirungsdauer der Empfindlichkeit umgekehrt proportional. Die Bildstärke steigt jedoch progressiv mit der Belichtungszeit. Bei *Erythrosin*platten ist der Stand der Sonne von Einflufs, indem bei tieferem Stande die Empfindlichkeit der Platten für Gelb und Roth wächst, während sie für die anderen Farben um so mehr sinkt.

Derselbe[3]) hat verschiedene *photographische Untersuchungen* ausgeführt. Er hat gefunden, dafs geschmolzenes *Bromsilber* ein Absorptionsspectrum bei *D* giebt, und dafs der höher erhitzte Körper fast alle Lichtstrahlen des sichtbaren Spectrums auslöscht. Durch die Anwesenheit von Jodsilber wird das Maximum der Absorption des Bromsilbers mehr gegen den rothen Theil des Spectrums verschoben. Die herrschende Ansicht, dafs das aus Alkohol gefällte und getrocknete Bromid sich in Gelatine nicht vertheilen läfst, sowie das aus wässeriger Lösung gefällte Product das gleiche Verhalten gegen Collodium zeigt, ist unrichtig. Es kommt hierbei nur auf die Trocknungstemperatur an; ein bei 15° getrocknetes Bromsilber läfst sich sowohl in Gelatine als in

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 16. — [2]) Chem. News 63, 33. — [3]) Daselbst, S. 97.

Collodium vertheilen, ein bei 60° getrocknetes Präparat bereitet hierbei schon Schwierigkeiten und ein bei 160° getrocknetes läfst sich sogar nicht mehr suspendiren. Auch ein spectroskopischer Unterschied beider Präparate konnte nicht nachgewiesen werden.

Derselbe[1]) hat einen neuen *Vacuumspectrographen* construirt. Bei Untersuchung des *Wasserstoffspectrums*[2]) konnte Er über 90 wohldefinirte Linien unterscheiden.

H. W. Vogel[3]) wies in einem Aufsatze „über die *Empfindlichkeit der Silbereosinplatten für Gelb und Blau*" die Angriffe von V. Schumann[4]) mit Entschiedenheit zurück und gab in einer weiteren Mittheilung[5]) Vorschriften über „*langsame*" *Entwickler*.

J. H. Stebbins[6]) hat durch Einwirkung von Schwefelsäure von 66° Bé. (20 g) auf Hydrochinon (10 g) bei Wasserbadtemperatur eine *Hydrochinonmonosulfosäure* dargestellt und diese auf ihren Werth als *photographischer Entwickler* geprüft. Das *Baryumsalz* dieser Säure, $[C_6H_3(OH)_2SO_3]_2Ba . H_2O$, ist ziemlich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, in starkem Alkohol dagegen unlöslich; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, sechsseitigen Prismen. Fügt man zu der Lösung dieses Salzes Eisenchlorid, so entsteht zunächst eine tiefblaue, dann dunkelgelbe Färbung. Das entsprechende sehr leicht lösliche *Kaliumsalz* zeigt feine Nadeln. Die freie Säure bildet, aus Alkohol auskrystallisirend, lange, bräunliche, durchsichtige, rhombische Prismen, die Krystallalkohol enthalten, welchen sie über Schwefelsäure theilweise oder ganz verlieren. Die Säure beginnt bei 98° zu schmelzen und ist bei 104° gänzlich geschmolzen. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Obwohl das Baryumsalz nicht gut photographische Negative entwickelt, sind die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen.

H. Reeb[7]) hat *Eikonogen*[8]) *mit Hydrochinon* in Beziehung

---

[1]) Chem. News 64, 275. — [2]) JB. f. 1890, 395. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 15, 518. — [4]) JB. f. 1889, 2876. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 15, 518. — [6]) Chem. News 64, 69. — [7]) Chem. Centr. 1891a, 852. — [8]) JB. f. 1889, 2877.

auf ihre Fähigkeit, zu entwickeln, *verglichen*; hierbei fand sich, dafs Eikonogen zwar rascher wirkt als Hydrochinon, dafs man jedoch von letzterem *Entwickler* viel weniger braucht, als von ersterem, abgesehen davon, dafs man beim Eikonogenentwickler unvergleichlich gröfsere Mengen Natriumsulfit braucht, als der Hydrochinonentwickler benöthigt. Zur Reduction von 1 g Silbernitrat sind 0,33 g Eikonogen oder 0,08 g Hydrochinon nothwendig.

G. Balagny [1]) empfahl folgenden *Hydrochinon-Potasche-Entwickler*: Zum Ansetzen des Entwicklers werden zwei Lösungen gemacht: *A* 250 g schwefligsaures Natron, 20 g Hydrochinon und 1000 ccm Wasser; *B* 100 g Potasche, 50 g Kaliumferrocyanid und 1200 ccm Wasser. Als dritte Lösung hält man eine solche von 10 g Bromkalium in 100 ccm Wasser bereit. Zur Entwickelung einer Momentaufnahme mischt man 8 ccm von *A* mit 40 ccm Wasser und 2 ccm Bromkaliumlösung. Man läfst diese Mischung eine Minute lang einwirken, giefst sie dann ab, vermischt sie mit 2 bis 3 ccm von *B* und giefst die Mischung wieder über die Platte. Man wiederholt diese Procedur unter jedesmaligem Zusatz von Lösung *B*, bis die Entwickelung beginnt, und setzt danach sofort eine frische Dosis Alkali aus *B* zu.

Waterhouse [2]) empfahl als *Entwickler* das *Guajacol* (1 g Guajacol auf 48 ccm einer 4 procentigen Lösung von Natriumcarbonat oder 1,5 g Guajacol auf 48 ccm einer Aetznatronlösung 1:8), insbesondere wegen dessen Billigkeit, Haltbarkeit und dessen Eigenschaften, mit den Alkalien Salze zu bilden.

Zwischen A. und L. Lumière [3]) und M. Andresen [4]) hat sich eine Discussion über die *Constitution organischer*, *photographischer Entwickler* entsponnen.

H. A. Wickers [5]) empfahl als neuen *Beschleuniger* bei der Entwickelung mit *Pyrogallol* das *Lithiumcarbonat* (4 g in 480 ccm Wasser).

F. Hurter und V. C. Driffield [6]) haben die *Beziehungen*

---

[1]) Chem. Centr. 1891a, 1100. — [2]) Daselbst, S. 606. — [3]) Moniteur de la Photographie 1891, 16, August 15. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 982. — [5]) Chem. Centr. 1891a, 606. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 100.

zwischen photographischen Negativen und ihren Positiven studirt. Auf Grund der von Ihnen früher aufgestellten Principien [1]) gaben Sie die Vorgänge an, durch die man aus einem Negativ ein entsprechendes Positiv erhält. Ist N die Dichte des Negativs, J die Lichtintensität, t die Dauer der Exponirung, i die Trägheit (der reciproke Werth der Empfindlichkeit) und α die von jener Lichtmenge abhängige Gröfse (welche von dem Positiv durch Reflexion zurückgeworfen, durch die vordere und hintere spiegelnde Fläche des Negativs wieder auf das Positiv geworfen und zur Silberreduction benutzt wird), so gilt für die Dichte des Positivs P die Formel:

$$P = \gamma \left(log. \frac{J t}{i} - \alpha N\right).$$

Die Gröfse α ist abhängig von der Beschaffenheit des Negativs, der Farbe des Lichtes, sowie der Art und Zeitdauer der Entwickelung des Negativs. Sie gaben ferner die Methoden zur Bestimmung der Gröfse α wie auch die richtigen Bedingungen zur Darstellung von geigneten Positiven aus Negativen und von secundären Negativen aus Positiven an.

H. J. L. Rawlins [2]) hat die Versuche von Hurter und Driffield [3]) fortgesetzt, wobei Er fand, dafs die vom Letzteren aufgestellte Curve, welche die wachsende und dann abnehmende Dichte einer photographischen Schicht veranschaulicht, sich fortsetzen lasse, wobei in Folge längerer Lichteinwirkung ein abermaliges Wachsen der Curve eintritt, resp. dem *umgekehrten Negativ* ein *zweites Negativ* folgt.

C. H. Bottomley [4]) beschrieb in einem Aufsatze „*Neue Fortschritte in der Photographie*“ das Verfahren von Feer [5]), den *Primulinprocefs* [6]) und den *Kallitypprocefs* von W. W. J. Nicol. Letzterer beruht auf der Thatsache, dafs Eisenoxydsalze am Lichte zu Oxydulsalzen reducirt werden, und dafs die Eisenoxydulsalze aus Silberlösung metallisches Silber niederschlagen.

---

[1]) JB. f. 1890, 2911 f. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 18. — [3]) Siehe voranstehenden Auszug. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 523. — [5]) Nicht in den JB. übergegangen. — [6]) JB. f. 1890, 2883.

E. Vogel[1]) theilte die *Herstellungsweise farbiger Scheiben für Dunkelkammerbeleuchtung* mit. Danach werden die gut gereinigten Glasscheiben mit einer Lösung von 1 g Gelatine, 250 ccm Wasser nebst 6 ccm Chromalaunlösung (1 : 50) übergossen und in senkrechter Lage getrocknet. Hierauf werden sie mit den schon früher beschriebenen Gelatineschichten[2]) überzogen. Oder die Platten werden mit $2^1/_2$ procentigem Rohcollodium übergossen, nach dem Trocknen mit der gefärbten Gelatine und nach abermaligem Trocknen wiederum mit $2^1/_2$ procentigem Rohcollodium überzogen. Nach erneutem Trocknen kann man die Schicht abziehen und zwischen zwei Glas- oder Glimmertafeln einschliefsen.

G. Lippmann[3]) ist es gelungen, das *Spectrum in den natürlichen Farben auf photographischem* Wege zu erzeugen. Zu diesem Zwecke hat Er photographische Platten (mit Albumin oder Gelatine, ferner mit Jod- oder Bromsilber), deren empfindliche Schicht mit einer spiegelnden Quecksilberfläche in Berührung war, exponirt, danach auf gewöhnlichem Wege entwickelt und mit Natriumhyposulfit fixirt. Die empfindliche Schicht der Platten mufs sehr dünn, durchsichtig sein und nicht einmal mikroskopisch nachweisbare Körner besitzen. Das erhaltene Negativ zeigt im durchfallenden Lichte die complementären Farben und im reflectirten die richtigen Spectralfarben. Zur Erklärung der Erscheinung wurde angenommen, dafs durch das einfallende und das reflectirte Licht Interferenzen auftreten. Die Lichtmaxima werden durch dunkle Minima von einander getrennt und erzeugen reflectirende Silberschichten, welche um eine halbe Wellenlänge von einander entfernt sind, so dafs sie bei der Reflexion die einfallenden Farben wiedergeben. Die letzteren sind denjenigen der Seifenblasen ähnlich, nur intensiver. — E. Becquerel[4]) machte, anschliefsend an vorstehende Publication, darauf aufmerksam, dafs Er schon im Jahre 1848 eine Methode der *Photographie des Spectrums in natürlichen Farben*[5]) beschrieben habe. Setzt man die nach dieser Methode erhaltenen Photo-

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 15, 421. — [2]) Daselbst 14, 1106 (1890). — [3]) Compt. rend. 112, 274. — [4]) Daselbst, S. 275. — [5]) JB. f. 1848, 224.

graphien Reductionsmitteln aus, so verschwinden die Farben und es erscheinen, wenn die Platten noch feucht sind, die Complementärfarben.

C. B. Thwing[1]) beschrieb die *farbige Photographie* nach Lippmann's Verfahren[2]). Er fand, dafs die Rückseite der Platte die complementären Farben etwas schwächer zeigt als die Originalfarben auf der Häutchenseite. Nach Seinen Versuchen erhält man die entsprechendsten Platten mit Collodium auf einer dünnen Albuminschicht. 5 ccm einer Mischung von 25 g Bromcadmium, 280 ccm Alkohol und 5 ccm Salzsäure giebt man zu 2 g Pyroxylin in 40 ccm Aether, und sensibilisirt unter tropfenweisem Zugeben mit einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 10 ccm Alkohol. Das erhaltene Bild ist nicht latent, da es mit oder ohne Behandlung mit einem Entwickler gleich kräftig ist. Die Anwendung eines Entwicklers könnte höchstens die Expositionszeit abkürzen. Er setzte Seine empfindlichen Platten nicht den Spectralfarben aus, sondern liefs Licht durch farbige Glasstreifen auf die Platte fallen. Die Versuche ergaben, dafs gemischte Farben mit einer gewissen Genauigkeit wiedergegeben werden können, dafs bei genügender Expositionszeit für Roth das Blau schon überexponirt ist, und dafs bei Ueberexposition die richtigen Farben auf der Rückseite der Platte und die complementären dagegen auf der Häutchenseite erscheinen.

H. W. Vogel[3]) gab eine historische Uebersicht über die *Photographie in natürlichen Farben* und eine Erklärung, warum die Fixirung dieser farbigen Bilder, welche Lippmann[4]) zuerst gelang, früher nicht glückte. In den früheren photochromischen Processen diente Silbersubchlorid als empfindliche Schicht. Diese wird durch Fixirnatron unter Ausscheidung von Silberpulver zersetzt, welches die zur Erzeugung der Interferenzfarben nöthige regelmäfsige Lagerung der durch das Licht reducirten Partikel störte und dadurch die Interferenzfarben vernichtete. Lippmann wendete dagegen reines Bromsilber an, welches sich beim

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 42, 388. — [2]) Siehe voranstehenden Auszug. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 15, 560. — [4]) Siehe die voranstehenden Auszüge.

Fixiren glatt auflöst, so dafs die durch das Licht erzeugten Interferenzlagen unverändert bleiben. Die Erklärung des ganzen Vorganges bei der Photographie in natürlichen Farben wurde bereits im Jahre 1868 von Zenker in dessen „Photochromie“ gegeben.

F. E. Ives[1]) theilte unter dem Titel „Prof. Lippmann's *Heliochromie*“ einen Brief von Himes, betreffend Lippmann's Entdeckung[2]) und einen Bericht über den Besuch Abney's bei Lippmann mit.

C. Lepierre[3]) hat gefunden, dafs bei etwa 115° geschmolzener *Schwefel* nach dem Ausgiefsen und Erstarren auf einer Schriftzüge (mit Bleistift, Tinte, Farbstiften, typographischen, autographischen oder lithographischen Tinten) zeigenden Papieroberfläche diese Schriftzüge in negativer Form enthält und empfahl diese Beobachtung als industrielles *Reproductionsverfahren*.

---

[1]) Chem. News 64, 168. — [2]) Vgl. die voranstehenden Auszüge. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 5, 308.

Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	„	Analyse.	Prüf.	„	Prüfung.
Anw.	„	Anwendung.	Pseudom.	„	Pseudomorphose.
Atomw.	„	Atomwärme.	Scheid.	„	Scheidung.
Best.	„	Bestimmung.	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Bestandth.	„	Bestandtheil.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Bild.	„	Bildung.	Spannkr.	„	Spannkraft.
chem.	„	chemisch.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Const.	„	Constitution.	sp. V.	„	specifisches Volum.
Dampfd.	„	Dampfdichte.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Darst.	„	Darstellung.	therm.	„	thermisch.
Eig.	„	Eigenschaften.	Umwandl.	„	Umwandlung.
Einw.	„	Einwirkung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Erf.	„	Erfindung.	Unters.	„	Untersuchung.
Erk.	„	Erkennung.	Verb.	„	Verbindung.
Erstp.	„	Erstarrungspunkt.	Verh.	„	Verhalten.
Gewg.	„	Gewinnung.	volumetr.	„	volumetrisch.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Wirk.	„	Wirkung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.	Zus.	„	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder Tri- u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen vorgesetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet). In der Reihenfolge der Substitutionsproducte ist chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so dafs z. B. zu suchen ist: Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u. s. w.

Für die *Schreibweise complicirter Formeln*, namentlich für *aromatische Verbindungen*, ist als Richtschnur in Erwägung genommen, dafs graphische Formeln namentlich aus praktischen Rücksichten allgemein zu vermeiden sind. Die sogenannten „Stellungen der Gruppen am Benzolkern“ sind daher mittelst Ziffern in kleinen eckigen Klammern ([2] für die Ortho-, [3] für die Meta- und [4] für die Parastellung in Bezug auf [1]) angebracht und die Bindungsstriche thunlichst derart, dafs die ganze Formel linear bleibt; z. B. in der Formel für *p-Azosulfoxylbenzolphloroglucin:* $C_6H_6(SO_3H)[4]-N[1]=N-C_6H_2(OH)_3$, beziehungsweise für *Diamidotriphenylmethan:* $C_6H_5-C\equiv[(C_6H_4NH_2)_2H]$.
